

DIE HYDRAZINE.

VON

PROFESSOR DR. H. WIELAND

an der Universität München.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1913.

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten.

Copyright 1913 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart.

Den Meistern der Hydrazinforschung,

den Herren

Geheimrat E. FISCHER, Exz., Berlin,

Geheimrat TH. CURTIUS, Heidelberg,

Professor J. THIELE, Straßburg,

verehrungsvoll zugeeignet.

Vorwort.

Wenn man es unternimmt, die große Klasse der Hydrazinverbindungen, die mit ihrer gewaltigen Menge von Abkömmlingen und ihrer Fülle von Reaktionen fast in jedes und von jedem Gebiet der organischen Chemie einen Ab- oder Zufluß hat, monographisch zu bearbeiten, muß man, wie ich glaube, zweierlei besonders berücksichtigen. Einmal die Notwendigkeit, den ohne Ordnung in der Literatur zerstreut liegenden Stoff in ein einigermaßen zusammenhängendes Gefüge zu bringen und dann einzelne Teile von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu verbinden. Zum zweiten muß man die große Gefahr der Eintönigkeit dadurch zu bannen suchen, daß man von Anfang an darauf verzichtet, alles zu bringen. Die fast bis zur Ermüdung ausgebaute Systematik der Hydrazingruppe würde die Aufgabe einer vollständigen Darstellung nicht gerade reizvoll erscheinen lassen, und zudem machen unsere vorzüglichen Sammelwerke jegliche Art von Spezialsystematik zum mindesten überflüssig.

Dagegen kam es mir nicht undankbar vor, in der vorliegenden Sonderdarstellung zu zeigen, wie ein seit vier Jahrzehnten unablässig bearbeitetes rein organisches Gebiet jetzt als Ganzes aussieht, wie fast alle Möglichkeiten, an dem reaktionsfähigen Gerüst des gepaarten Hydrazinstickstoffs Umsetzungen vor sich gehen zu lassen, mit viel Experimentierkunst und Scharfsinn erschöpft sind. Das Problem des Reaktionsverlaufs, das mir die heutige organische Chemie zu charakterisieren scheint, habe ich überall möglichst in den Vordergrund gestellt.

Daß der physikalische Chemiker das reiche Gebiet fast ganz auf der Seite hat liegen lassen, ist mit Bedauern zu konstatieren. Und doch birgt es auch jetzt noch, nachdem die rein synthetische Bearbeitung ihrem Abschluß nahe ist, wichtige Fragen über Reaktionsmechanismus, Reaktionskinetik, Konstitution u. dgl., bei deren Beantwortung der heutige

Organiker den Gedankengang und die Methodik seines Kollegen nicht entbehren kann.

Neben den Hydrazinen sind auch die aliphatischen Azo- und Diazoverbindungen in der Monographie mit berücksichtigt. Die aromatischen Diazokörper dagegen sind weggeblieben, und auch von den Azobenzolen ist nur im Zusammenhang mit den Hydrazo- und Oxyazoverbindungen kurz die Rede. Das Systematische ist möglichst beschränkt worden. Die Literatur ist bis Anfang 1913 berücksichtigt. Sollte ich gröbere Unterlassungssünden begangen haben, so wird man sie mir bei dem großen Umfang des Materials verzeihen.

München, im Januar 1913.

H. Wieland.

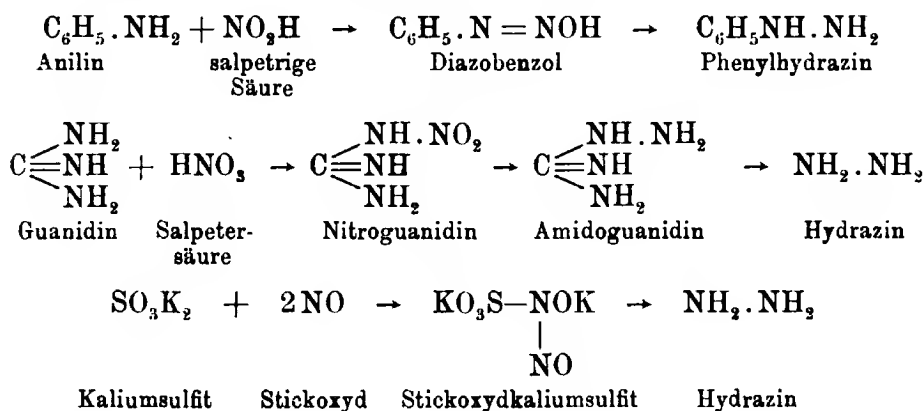
Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
I. Die Alkyl- und Arylderivate des Hydrazins	
1. Die primären aliphatischen Hydrazine	13
2. Die primären Arylhydrazine	19
3. Hydrazino-aldehyde und -fettsäuren	26
4. Die Kuppelung der Hydrazine mit Diazobenzol	28
5. Die sekundären asymmetrischen Hydrazine	32
6. Die sekundären symmetrischen Hydrazine (Hydrazokörper)	40
7. Die aromatischen Hydrazoverbindungen	44
8. Die Umlagerungen der Hydrazobenzole	52
9. Trisubstituierte Hydrazine	59
10. Die ditertiären Hydrazine	62
11. Die Dissoziation der Tetra-arylhydrazine	71
12. Ueber die gemischt-aromatischen und aliphatischen ditertiären Hydrazine	78
II. Die Hydrazinderivate der Aldehyde und Ketone	
1. Die Hydrazone und Azine	86
Ihre Reduktion	94
Die aliphatischen Diazoverbindungen	97
Die aliphatischen Diazoanhydride	102
Die Reaktionen der aliphatischen Diazokörper	104
Zur Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen	116
2. Die Alkyl- und Arylhydrazone	117
3. Ringschließungen der Hydrazone	123
4. Die Osazone	127
5. Die Isomerie zwischen Hydrazonen und Azokörpern	130
a) Die Kuppelungsprodukte der Ketone und Ketonensäureester mit Diazo- benzol	134
b) Die Kuppelungsprodukte der Nitroparaffine mit Diazobenzol	138
c) Nitrosohydrazone und Azo-oxime	145
Die Azaurolessäuren und Oxyazaurolessäuren	149
d) Die Konstitution der aromatischen Oxyazoverbindungen	154
e) Die Amido-azoverbindungen	171
Ueber den Mechanismus der Kuppelungsreaktion	176

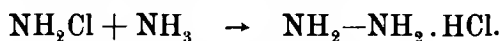
	Seite
III. Die Säurederivate des Hydrazins	180
1. Die primären Hydrazide	180
2. Die sekundären Hydrazide	185
3. Die Hydrazidine	192
4. Die Formazylverbindungen	195
5. Die Hydrazidoxime	202
6. Die Hydrazinderivate der Kohlensäure	203
a) Die vom Harnstoff abgeleiteten Hydrazine	205
b) Die Hydrazinderivate der Thio Kohlensäure	213
c) Die Hydrazinderivate der Guanidinreihe	223
Zur Stereochemie der Hydrazinverbindungen	234
Sachregister	239

Einleitung.

Die Neigung zur Kondensation, zur Bildung von Ketten, ist bekanntlich beim Stickstoff weit geringer als beim Kohlenstoff. Während man vom Methan aus mit Leichtigkeit und auf den verschiedensten Wegen den Aufbau bis zu sehr hohen Gliedern durchführen kann, sind schon für die Synthese des Hydrazins und seiner Derivate lange Jahre hindurch Umwege nötig gewesen, die nach den von Emil Fischer entdeckten ersten Methoden im Prinzip darauf beruhten, daß man ein reaktionsfähiges Substitutionsprodukt des Ammoniaks mit einer sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindung zusammenbrachte und das Einwirkungsprodukt dann zum Hydrazin reduzierte, z. B.:



Erst vor wenigen Jahren hat F. Raschig¹⁾ durch Entdeckung des Chloramins die denkbar einfachste Methode gefunden, um zwei Moleküle Ammoniak zu Hydrazin zu vereinigen:



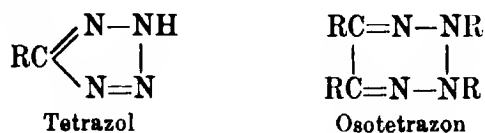
Beim Hydrazin, dessen Entdeckung bekanntlich erst im Jahre 1887 durch Th. Curtius geschah, macht unsere Kenntnis von den gesättigten Stickstoffketten so ziemlich Halt. Vom Triazan $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{NH}_2$ kennen wir, abgesehen von zwei ziemlich komplizierten Derivaten, nicht einmal Substitutionsprodukte, und erst wenn wir in sein System und in die höheren Ketten Doppelbindungen legen, kommen wir wieder zu stabileren

¹⁾ Ber. 40, 4587 [1907].

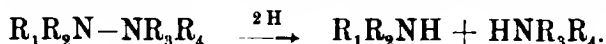
Stoffen. Es sei an die Diazoamidoverbindungen (Triazene) $R-NH-N=NR$, an die Tetrazene $RR.N-N=N-N-RR$ und $RN=N-N-NR$, an die fünfgliedrigen Bis-Diazo-aminoverbindungen $RN=N-NH-N=NR$ und an die langen Stickstoffketten der „Oktazone“ $RN=N-RN-N=N-NR.N=N$ erinnert.

Man sieht also, bei geeigneter Substitution — die einfachen Verbindungen existieren auch nicht —, die Beständigkeit der Stickstoffketten wachsen, wenn ihre Glieder teilweise durch doppelte Valenz aneinander gebunden sind. Hierin macht freilich die einfachste Verbindung, das anscheinend nicht existenzfähige Diimin $HN=NH$ gegenüber dem Hydrazin eine Ausnahme.

Ebenso wie die Unterbrechung der Stickstoffketten durch Doppelbindungen steigert auch die Ringstruktur in hohem Maße die Festigkeit mehrgliedriger Stickstoffsyste; man denke nur an die festgefügteten heterocyclischen Ringe des Tetrazols, des Osotetrazons und verwandter Verbindungen:



Was weiter den gepaarten Stickstoff in seinen Bindungsverhältnissen gegenüber dem Kohlenstoff unterscheidet, das ist seine geringe Resistenz gegen reduzierende und, soweit er noch Wasserstoff trägt, auch gegen oxydierende Reagentien. Man kann das Hydrazin und alle seine Abkömmlinge mit mehr oder weniger großer Leichtigkeit durch naszierenden Wasserstoff in Derivate des Ammoniaks verwandeln:

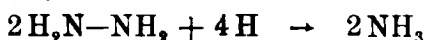
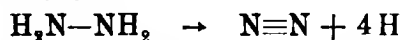


Aber auf der anderen Seite verfällt das Hydrazin auch sehr leicht der Oxydation und spontanem Zerfall, und zwar erfolgt die erste Reaktion wesentlich leichter als beim Ammoniak. Dieser Unterschied hängt zum Teil wohl mit dem verschiedenen thermodynamischen Charakter der beiden Verbindungen zusammen. Die Hydrierung des Stickstoffs bis zum Hydrazin $N \equiv N + 2H_2 \rightarrow H_2N-NH_2$ ist nämlich ein endothermer Vorgang. Das Molekül erhält infolgedessen eine starke Disposition zum Zerfall und bei seinem hohen Reaktionspotential — die Verbrennungswärme und daher auch die Affinität des Wasserstoffs ist größer als die des freien Wasserstoffs — eine besondere Neigung, oxydiert zu werden¹⁾. Dagegen verläuft der Weitergang der Hydrierung $H_2N-NH_2 + H_2 \rightarrow 2NH_3$

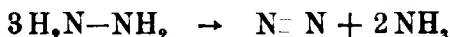
¹⁾ Gerade bei den Oxydationen in der Hydrazingruppe scheint eine gewisse Proportionalität zwischen Affinität im thermodynamischen Sinn und Reaktionsgeschwindigkeit zu bestehen. Dadurch gewinnen die obigen Ausführungen ihre Berechtigung.

exothermisch, und zwar mit einer so bedeutenden positiven Wärmetönung, daß die Bilanz der totalen Reaktion $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ positiv wird. Daraus ergibt sich die große Begünstigung des Ammoniaks im System Stickstoff—Wasserstoff und gegenüber dem Hydrazin die festere Haftung und geringere Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs an Stickstoff.

Der freiwillige Zerfall des Hydrazins in Stickstoff und Ammoniak, den wir oben schon berührt haben, erläutert sehr anschaulich die Beziehungen der einfachen Stickstoff-Wasserstoffverbindungen zu einander. Das Molekül strebt hier nach den zwei besprochenen Richtungen dem stabilen Endzustand entgegen:



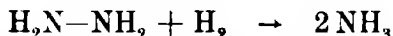
daher in Summa:



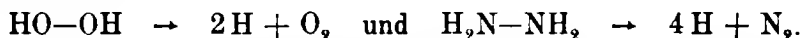
Bei der exponierten Stellung, die das Hydrazin einnimmt, ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß man die Bedingungen zu seiner Synthese auf dem Weg der partiellen Reduktion des Stickstoffs finden wird. Die Verhältnisse liegen für das Hydrazin weit ungünstiger als für das ihm in seinen Beziehungen (im System Sauerstoff—Wasserstoff) und in seiner Reaktionsweise sehr ähnliche Hydroperoxyd. Auch in den kinetischen Verhältnissen zeigen die einfachen Wasserstoffverbindungen der Stickstoffreihe eine auffallende Aehnlichkeit mit denen des Sauerstoffs. Das „Knallgas“ des Stickstoffs ($N_2 + 3H_2$) übertrifft zwar das wahre Knallgas noch erheblich an Reaktionsträgheit; hier fehlt leider noch jeglicher Katalysator, der seine Vereinigung zu Ammoniak bei niedrigen Temperaturen beschleunigte. Die Zwischenglieder der Reaktion jedoch, Hydroperoxyd und Hydrazin, werden in beiden Fällen bei der großen Geschwindigkeit der Reaktionen



und



unbemerkt überschritten; nur unter besonderen Bedingungen gelingt die Isolierung des Hydroperoxyds, die für das Hydrazin noch aussteht. Hydroperoxyd wie Hydrazin zerfallen ferner unter der Mithilfe der gleichen Katalysatoren (fein verteilte Platinmetalle) in die gleichen, d. h. entsprechenden Spaltstücke. Die erste Phase bildet wohl die Spaltung nach den Gleichungen:



Dort wie hier werden unversehrte Moleküle von der mit großer Geschwindigkeit ausgestatteten Reduktionswirkung des atomar abgetrennten Wasserstoffs betroffen:

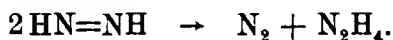
$\text{HO}-\text{OH} + 2\text{H} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 + 4\text{H} \rightarrow 4\text{NH}_3$,
so daß in beiden Fällen das analoge Endresultat zustande kommt.

Der großen Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Hydrazin und seinen Derivaten entspringt auch die gegenüber der Ammoniakreihe bedeutend gesteigerte Reaktionsfähigkeit, die sich, abgesehen von der leichten Oxydierbarkeit, in den zahlreichen Kondensationsreaktionen dieser Körperklasse äußert. Davon wird im besonderen noch die Rede sein.

Vor dem Hydrazin steht in der Reduktionsgleichung des elementaren Stickstoffs als Mittelglied das hypothetische Di-imin, $\text{HN}=\text{NH}$, das Aethylen der Stickstoffreihe. Von dieser interessanten Verbindung kennt man nur ihre außerordentliche Unbeständigkeit. Sie stellt, als Azowasserstoff, die Grundsubstanz der zahlreichen Azokörper dar und ist in der doppelt substituierten Form unter Umständen, wie im Azobenzol, sehr beständig. Diese Beständigkeit geht allerdings bei den aliphatischen Azokörpern erheblich zurück. Halbseitig substituierte Derivate des Di-imins kennt man schon nicht mehr; beim Typus $\text{R.N}=\text{NH}$ kommt unter den für die Darstellung solcher Verbindungen mildesten Bedingungen die gewaltige Dissoziationstendenz des Azostickstoffs, weit stärker als bei den Diazokörpern $\text{R}-\text{N}=\text{NOH}$, aber im Wesen gleichartig, zum Durchbruch; neben freiem Stickstoff wird unter Vereinigung von R und H der Kohlenwasserstoff gebildet. Ein Beispiel hierfür bietet die Oxydation des Phenylhydrazins zu Stickstoff und Benzol, die zweifellos über das Phenyl-di-imin führt. Für den spontanen Zerfall des Di-imins in Stickstoff und Wasserstoff haben namentlich die Untersuchungen von Thiele zuerst einen experimentellen Anhalt erbracht. Thiele hat versucht, unter ganz gelinden Bedingungen die Substituenten aus aliphatischen Azokörpern abzulösen. So spaltet denn auch azodicarbonsaures Salz glatt Carbonat ab:



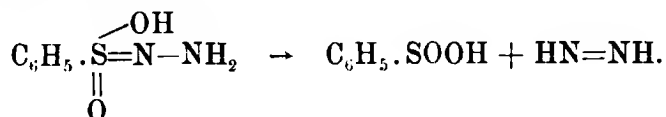
aber an Stelle des zu erwartenden Di-imins wurden äquivalente Mengen Stickstoff und Hydrazin erhalten:



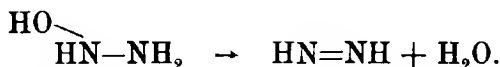
Der atomar abgespaltene Wasserstoff trifft vor seiner Vereinigung auf ein zweites Molekül azodicarbonsaures Salz, das er zur Hydrazinverbindung reduziert. Diese wird dann durch das Alkali weiter in Hydrazin und Carbonat gespalten. Bei einem neuerdings von Raschig ¹⁾ angestellten Versuch zur Gewinnung des Diimins wurden nur seine Spaltstücke, Stickstoff und Wasserstoff, zu gleichen Teilen angetroffen

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 972.

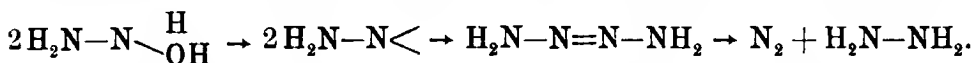
Der Versuch ging aus vom Benzolsulfohydrazid, das durch Alkali wie folgt zerlegt werden sollte:



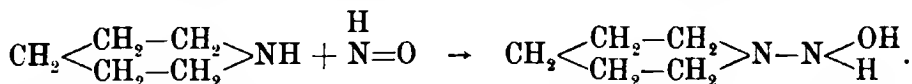
Raschig nimmt als erstes Produkt der Hydrolyse das Oxyhydrazin an, das spontan Wasser verlieren und dann in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen soll:



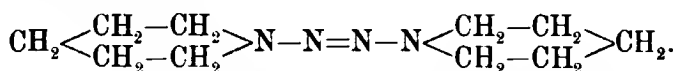
Vom Oxyhydrazin, auf das wir in diesem Zusammenhang kurz eingehen, oder seinen Derivaten ist noch sehr wenig bekannt. Es ist möglich, daß die Verbindung in Wasser, Stickstoff und Wasserstoff zerfallen wird; sie könnte aber auch Wasser und Hydrazin geben:



Derartige Uebergänge sind mehrfach beobachtet worden, für das vorliegende System im besonderen von Angeli bei der Addition von Nitroxyl an sekundäre Amine¹⁾. So ist das erste Reaktionsprodukt von Nitroxyl und Piperidin zweifellos ein Derivat des Oxyhydrazins:



Statt seiner entsteht jedoch, im Sinne der obigen Annahme, unter Wasserabspaltung das Tetrazen:



Versuche, substituierte Oxyhydrazine darzustellen, endeten stets in ähnlichen Ausweichreaktionen. So konnten mit Hilfe der Barbier-Grignardschen Reaktion in keinem Falle Nitrosogruppen in Nitrosaminen der gewünschten Umsetzung $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} > \text{N}-\text{NO} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} > \text{N}-\text{N} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ zugänglich gemacht werden²⁾. Entweder wurde Wasser nach einem der Substituenten hin abgespalten, oder es trat Reduktion der Hydroxylgruppe ein.

Auch Stickoxyd reagiert, wie gleich hier angeführt sei, mit Zinkalkylen und organischen Magnesiumverbindungen nicht unter Bildung von Dialkyl-dioxyhydrazin $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} > \text{N}-\text{N} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, sondern es entstehen die

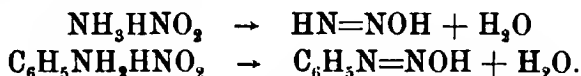
¹⁾ Atti, 14, I, 272 [1905].

²⁾ Wieland u. Fressel, Ber. 44, 898 [1911].

sog. Isonitramine. $\text{RMgJ} + 2\text{NO} \rightarrow \text{ON}-\underset{\text{OH}}{\text{N}}-\text{R}$. Von ihnen wird

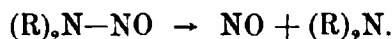
später noch die Rede sein.

Von weiteren einfachen Derivaten des gepaarten Stickstoffs sind die ungesättigten sauerstoffhaltigen von besonderem Interesse. Ersetzen wir im Di-imin einen Wasserstoff durch Hydroxyl, so entsteht die hypothetische Verbindung $\text{HN}=\text{NOH}$, die Muttersubstanz der Diazokörper. Sie wird aus Ammoniumnitrit in der gleichen Weise primär entstehen, wie aus Anilin und salpetriger Säure spontan die Diazoverbindung¹⁾ sich bildet:



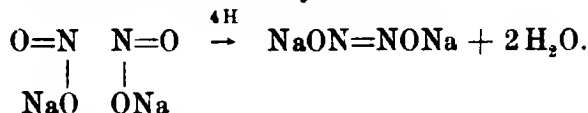
Die Unbeständigkeit des Diazowasserstoffs zieht seinen unmittelbaren Zerfall in Stickstoff und Wasser nach sich, wie man ihn gleichartig, in verminderter Geschwindigkeit auch bei den organischen Diazoverbindungen kennt. Für die beiden tautomeren Formen $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}$ (Nitrosamin) und $\text{HN}-\underset{\text{O}}{\text{NH}}$

(Azoxywasserstoff) gilt das gleiche. Von beiden hat man nur Substitutionsprodukte, und zwar von jenen außer den sekundären, leicht zugänglichen Derivaten auch die primären aromatischen Nitrosamine, die Hantzsch den Typen der Diazoniumverbindungen und der Diazotate zugesellt hat²⁾. Ueber die Azoxy-isomerie in der Diazoreihe liegen keine Erfahrungen vor; diesen Typus kennt man vorerst nur in den disubstituierten Azoxyverbindungen, und zwar fast ausnahmslos in der aromatischen Gruppe. Während die Zerfallsreaktionen der Diazoreihe zu dem begünstigten Endprodukt des elementaren Stickstoffs führen, dissoziieren die sekundären Nitrosamine am Stickstoff in Stickoxyd und den Rest $(\text{R})_2\text{N}$:



Hier wird also die Stickstoffbindung gesprengt.

Das zweifach oxydierte Di-imin $\text{HON}=\text{NOH}$, die untersalpetrige Säure, ist bekannt und gut charakterisiert³⁾. Auch sie ist nicht vom Stickstoff aus durch partielle Oxydation direkt zugänglich, sie entsteht vielmehr stets durch Stickstoffkondensation, so z. B. durch Reduktion von Nitriten nach Art der Pinakonsynthese:



¹⁾ Sie sei hier, der Analogie wegen, in der Diazohydroxydform wiedergegeben.

²⁾ Ber. **32**, 1703 [1899]; **33**, 2188 [1900]; **45**, 3036 [1912].

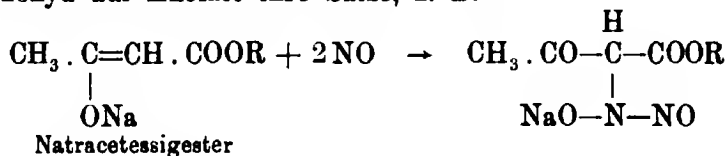
³⁾ Hantzsch und Kaufmann, Ann. **292**, 317 [1896].

Eine andere Art ihrer Bildung beruht auf dem Zerfall mancher Säurederivate mit der Gruppe $=\text{NOH}$. So zerfallen die Salze des Nitrohydroxylamins¹⁾ $\text{NaOON}=\text{NONa}$ in Nitrit und Hyponitrit, die der Benzsulphhydroxamsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{NONa} \end{smallmatrix}$ analog in Sulfinat und Hypo-

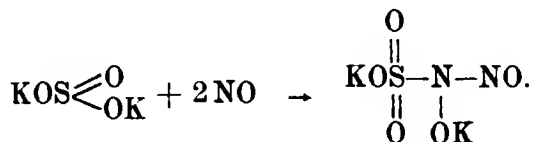
nitrit²⁾. Angeli hat die für die Chemie des Stickstoffs außerordentlich wichtige Beobachtung gemacht, daß bei diesen Reaktionen die untersalpetrige Säure zuerst, wie es die Formel angibt, in ihrer halb molekularen

Form, als Dioxyammoxiak oder „Nitroxyl“: $\text{N}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ oder $\text{H}-\text{N}=\text{O}$

auftritt, das sich dann verhältnismäßig langsam zum Doppelmolekül zusammenlegt. Eine dritte Bildungsweise für die untersalpetrige Säure geht von den gemeinhin als Isonitramine bezeichneten Verbindungen aus, den Nitroso-hydroxylaminen, die nach verschiedenen Methoden gewonnen werden können. Nach W. Traube³⁾ entstehen bei Einwirkung von Stickoxyd auf Enolate ihre Salze, z. B.:

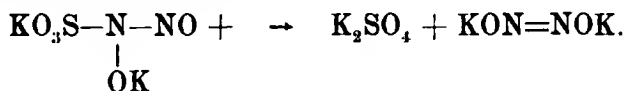


In die gleiche Klasse gehört das schon lange bekannte „Stickoxydkaliumsulfit“, das auf analogem Weg aus Sulfid und Stickoxyd erhalten wird⁴⁾:



Es wäre als Kaliumsalz der Nitroso-hydroxylamin-sulfonsäure zu bezeichnen.

Derartige Verbindungen spalten mit Alkalien meist die stickstoffhaltige Gruppe als Hyponitrit ab:



¹⁾ Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs (Sammlung Ahrens-Herz), Verlag F. Enke 1908, S. 8 u. 13.

²⁾ Piloty, Ber. 29, 1560 [1896].

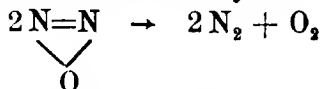
³⁾ Ber. 27, 1507, 3291 [1894]; 28, 1785, 2297 [1895].

⁴⁾ Divers u. Haga, Chem. Soc. 1885, 303; F. Raschig, Ann. 241, 230 [1887]; Hantzsch, Ber. 27, 3264 [1894].

Als weitere Bildungsweise für die untersalpetrige Säure ist noch die Kondensation von Hydroxylamin mit salpetriger Säure zu erwähnen¹⁾:

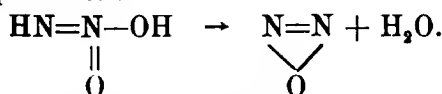


Die Tendenz des gepaarten Stickstoffs, seine Substituenten möglichst abzuschütteln, die wir bei seinen bisherigen Derivaten als charakteristisch erkannt haben, äußert sich bei der untersalpetrigen Säure in ihrem Zerfall in Wasser und Stickoxydul. Der Endzustand



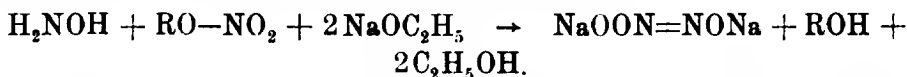
wird erst bei höherer Temperatur erreicht.

Die gleichen Spaltungsprodukte, Stickoxydul und Wasser, treffen wir auch beim Nitramid²⁾, dem Isomeren der untersalpetrigen Säure, an. Es ist interessant, daß hier der Hydrazintypus, das echte Nitramid $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$ relativ beständig, daß aber der durch Alkalien herbeigeführte Uebergang in die aci-Form mit sofortiger Zersetzung verknüpft ist. Und zwar führt diese Umwandlung nicht über die unter den gleichen Umständen existenzfähige untersalpetrige Säure, sondern offenbar aus der aci-Form direkt zu den Endprodukten:



Es ist hier höchst wahrscheinlich der Wasserstoff in der Gruppe $\text{HN}=\text{}$, der das Molekül, wie beim hypothetischen Diazowasserstoff $\text{HN}=\text{N}-\text{OH}$, so labil macht. Die homologen Nitramide, die aliphatischen, wie die aromatischen, sind hingegen, auch in den Salzen, ganz beständige Körper.

Erhöht man den Oxydationswert des einen Stickstoffatoms in der untersalpetrigen Säure, so kommt man zu dem bereits erwähnten Nitrohydroxylamin, dessen Salze von Angeli bei der Kondensation von Hydroxylamin mit Alkylnitrat erhalten wurden:



Hier tritt die Neigung des mit Sauerstoff beladenen gepaarten Stickstoffs zur Dissoziation, die in der Existenzfähigkeit des Dioxyammoniaks schon leise anklingt, mit Macht hervor. Ihre Produkte sind Nitrit und Hyponitrit.

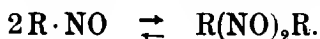
Die salpetrige Säure und ihre Salze existieren nur in der einfachen Form $\text{N} \leq \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, vom Stickoxyd, das formell dem Hydrazin am

¹⁾ W. Wislicenus, Ber. 26, 771 [1893].

²⁾ Thiele u. Lachman, Ann. 288, 273 [1895]; 296, 100 [1897].

nächsten verwandt ist, kennt man nur das Molekül $\text{N}=\text{O}$, findet aber Anhaltspunkte für die Existenzfähigkeit des Doppelmoleküls $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ in den verschiedenen, zum Teil besprochenen Isonitramin-Synthesen. Dieser durch den chemischen Charakter erweckte Eindruck verstärkt sich bei Berücksichtigung der physikalischen Konstanten des Stickoxyds. Ol-szewski¹⁾ hatte schon in dem gegenüber anderen Gasen steileren Verlauf der Dampfdruckkurve — sie schneidet die des Methans — ein Anzeichen für die mögliche Polymerisation des Gases bei tiefen Temperaturen gesehen. Eine in letzter Zeit von Adwentowski²⁾ ausgeführte genaue Tensionsmessung von der Temperatur $-174,4^\circ$ an zeigte anfangs ein ganz allmähliches und bis gegen -110° stetiges Ansteigen der Kurve, die von da ab dann steiler weitergeht. Man könnte dies damit erklären, daß bei tiefen Temperaturen neben NO -Molekülen solche von $\text{ON}-\text{NO}$ mit geringerer Tension existieren. Auf eine Polymerisation weist ferner der Umstand hin, daß die Dichte des flüssigen Stickoxydes beim Siedepunkt ($-150,2^\circ$) mit 1,269 diejenige des Sauerstoffs (1,187) wider Erwarten auffallend stark übertrifft.

Bei den Nitrosoverbindungen existiert das reversible Polymerieverhältnis zwischen monomolekularer farbiger und dimolekularer farbloser Form, das in Lösungen meist zu einem Gleichgewicht führt:

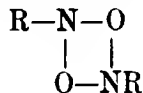


Als Konstitutionsausdruck für die Bis-Nitrosokörper verdient der mit der Bindung am Stickstoff $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ vor allem Berücksichtigung,



da er Beziehungen zu den schon behandelten dissoziablen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, wie aci-Nitrohydroxylamin, Benzsulfhydroxamsäure ver-

mittelt. Staudinger³⁾ bringt allerdings die Ringformel



für sie in Vorschlag.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch das Stickstofftetroxyd zu den Verbindungen mit gepaartem Stickstoff gehört, da seine Reaktionen in der Konstitution $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ eine ausgezeichnete Erklärung finden. Ebenso steht es mit dem Stickstofftrioxyd N_2O_3 , in dem man es, schon der blauen Farbe wegen, offenbar mit einer echten Nitrosoverbindung $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}$, nicht mit einem Salpetrigsäureanhydrid $\text{ON}-\text{O}-\text{NO}$ zu tun hat.

Es wurde hier eine gedrängte Uebersicht über die einfachsten Verbindungsformen des gepaarten Stickstoffs gegeben, weil sie durch zahlreiche

¹⁾ Compt. rend. 100, 940.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1910, I, 1106.

³⁾ Ber. 44, 525 [1911].

Beziehungen mit den eigentlichen Hydrazinen verbunden sind. Außerdem aber ist es für die Stickstoffchemie von größter Wichtigkeit, Natur und Eigenschaften der einzelnen Typen in ihrer Abhängigkeit von der Substitutionsart und vom Sättigungsgrad zu kennen. Wir sahen so die Wasserstoff- und Hydroxylabkömmlinge bei Erschütterungen des Moleküls in die festen, bi-atomaren Formen des Stickstoffs oder Stickoxyduls zurückgehen. Dagegen lockert sich mit der Erhöhung der Oxydationsstufe die Bindung der beiden Stickstoffatome, wie sich an der zunehmenden Labilität des gepaarten Systems in den Nitrosaminen, den Nitrosokohlenstoffverbindungen, am Nitrohydroxylamin und am Beispiel vom Stickoxyd und Stickstoffdioxyd deutlich zeigt.

Beim Hydrazin ist eine Halbierung des Moleküls nur durch Hydrierung möglich, also durch den Prozeß, der gegenüber Kohlenstoffketten fast ausnahmslos ohne jede Wirkung ist; hier bildet ja die Oxydation den Weg der Zerkleinerung. Die geringe Festigkeit des formal gesättigten gepaarten Stickstoffs gegenüber naszierendem Wasserstoff, die man bei allen Hydrazinderivaten antrifft, verrät eine gewisse Schwäche in der gegenseitigen Bindung der Stickstoffatome. Sie gibt vielen Hydrazinreaktionen ihr eigenartiges Gepräge. Es sei an die Benzidinumlagerung, an die Fischersche Indolsynthese und an Vorgänge ähnlicher Art erinnert. Weiter entspringt aus jener Eigenschaft bei bestimmtem Substitutionscharakter die Möglichkeit hydrolytischer Spaltung am Stickstoff, und bei den Tetra-arylhydrazinen treffen wir sogar Dissoziationerscheinungen, die dem Zerfall des (hypothetischen) dimolekularen Stickoxyds in ihrem Wesen vollkommen analog sind, bei denen also der Stickstoff in seiner zweiwertigen Form in Erscheinung tritt.

Der endothermische Zustand des Hydrazins, und die damit verbundene thermodynamisch exponierte Stellung machen es verständlich, daß es selbst und seine Derivate im allgemeinen der direkten Synthese nicht zugänglich sind und daß der Aufbau aller Hydrazine den Weg über die Paarung verschiedener Oxydationsstufen des einfachen Stickstoffs genommen hat. So sehen wir — vor der Entdeckung des Hydrazins — alle seine Derivate aus Diazoverbindungen, N-Hydroxylamino-Nitroso-Nitro-Verbindungen hervorgehen, und erst durch die schon erwähnte Reaktion von Raschig ist der Wurtzschen Synthese in der Kohlenstoffreihe eine Art Gegenstück für den Stickstoff — und auch hier bis jetzt nur für das Hydrazin selbst — erstanden.

Die systematische Ausgestaltung der Hydrazinchemie, die kaum mehr große und fühlbare Lücken enthält, erfuhr durch die Entdeckung der Stammsubstanz durch Curtius (1887) eine große Erleichterung. Fast alle noch fehlenden Kombinationen des Hydrazins mit organischen Verbindungstypen ließen sich von dem reaktionsfähigen Stoff aus her-

stellen, und in der Zahl und Mannigfaltigkeit der Abkömmlinge übertrafen die Hydrazine bald die schon jahrzehntelang bearbeitete Klasse der organischen Ammoniakderivate.

Der chemische Charakter der Hydrazine hängt in gleicher Weise von der Natur der Substituenten ab wie bei den Aminen. Alkylierung verstärkt die Basizität, die Einführung ungesättigter Gruppen (Säurereste, Phenyl) vermindert sie. Die Buntheit der Hydrazinreaktionen ergibt sich nun daraus, daß nicht — wie beim Ammoniak — durch einen Substituenten das ganze Molekül umgeprägt wird, daß vielmehr die freie Hälfte nach wie vor, wenn auch oft in beschränktem Maße, ihre eigene Reaktionsweise beibehält.

Diese Verteilung der chemischen Potenz auf das Gesamtmolekül besitzt das Hydrazin selbst in seiner Funktion als Base nicht. Hier sind die beiden Aminogruppen nicht gleichwertig, sondern nur eine nimmt als Hydrazonium-Ion elektrische Ladung auf. Die wäßrige Lösung entspricht, soweit das Molekül dissoziiert ist, dem Zustand $\text{H}_2\text{N}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 \quad \overset{-}{\text{O}}\text{H}$. Demgemäß sind die Salze nur einsäurig und die sauren zerfallen in Lösung in freie Säure und neutrales Salz. Hydrazin verhält sich dynamisch also nicht wie eine symmetrische zweiwertige Base, sondern wie ein amino-substituiertes Ammoniak. Und dabei erhöht überraschenderweise diese Aminogruppe nicht einmal die Basizität des Ammoniaks, denn dessen Affinitätskonstante ist nach den vorliegenden Messungen größer als die des Hydrazins ¹⁾. Aus diesen Verhältnissen erklärt sich auch die Unmöglichkeit, das Hydrazin erschöpfend zu alkylieren. Die Anlagerung von Halogenalkyl beschränkt sich, wenigstens in der aliphatischen Reihe, selektiv auf die eine Hälfte des Moleküls.

Besonders stark hervortretend ist in den Reaktionen des Hydrazins und seiner Abkömmlinge die bedeutende Kondensationsfähigkeit der primären NH_2 -Gruppe. Die Wasserstoffatome sind hier auffallend beweglich und so imstande, sich an ungesättigte Systeme zu addieren. Dies führt weiter zu Kondensationen, wie sie z. B. zwischen Hydrazinen und Aldehyden allgemein bekannt sind. Diese Reaktionen decken sich fast ganz und gar mit denen der Ketone oder allgemein der Verbindungen mit reaktionsfähigem Methyl oder Methylen. Außer der berührten Kondensation sei an die Vereinigung mit salpetriger Säure, Nitrosobenzol, Diazobenzol, ferner an die Alkylierbarkeit und Acylierbarkeit erinnert. Es scheint demnach, als ob die benachbarte Aminogruppe auf die reagierende einen ähnlichen Einfluß ausübe, wie benachbarte doppelte Bindungen auf Methyl und Methylen (wobei freilich nicht vergessen werden darf, daß die Reaktionen dieser Gruppe zum nicht geringen Teil als

¹⁾ Bredig, Physik. Chem. 13, 308 [1894].

typische Enolreaktionen, unter Mitwirkung der Enoldoppelbindung verlaufend, zu betrachten sind).

Die große Beweglichkeit der Wasserstoffatome macht auch die schon oben für das Hydrazin selbst berührte, ausgesprochene Oxydierbarkeit der Hydrazine erklärlich, die bei den primären meist zum Zerfall führt, bei den sekundären die interessanten umkehrbaren Beziehungen zur Azo-gruppe hervorbringt.

Mit diesem kurzen Ueberblick sei die Einleitung geschlossen. Als die geeignetste Einteilung des weit verzweigten Stoffes bot sich die altbewährte, nach der die Hydrazine von den drei Oxydationsstufen der Substituenten, von den Alkoholen, Aldehyden und Säuren abgeleitet werden.

Wir haben daher die drei großen Abschnitte:

- I. Die Alkyl- und Arylhydrazine.
- II. Die Hydrazinderivate der Aldehyde und Ketone.
- III. Die Acylderivate des Hydrazins.

Jeder Abschnitt ist wieder in mehrere Einzelkapitel geteilt, die aber nicht bloß von systematischen Gesichtspunkten aus für sich eingegrenzt sind, sondern nach dem, wie es die Bedeutung des Gegenstandes gerade gebot. Ueberhaupt ist das Systematische möglichst in den Hintergrund gestellt und nur so weit berücksichtigt, daß für jede wichtigere Gruppe am Ende der einzelnen Kapitel, gleichsam als Beleg für das Vorgebrachte, einige Repräsentanten durch Angabe ihrer Bildungsweise und durch ihre physikalischen Konstanten kurz charakterisiert werden.

I. Die Alkyl- und Arylderivate des Hydrazins.

1. Die primären aliphatischen Hydrazine.

Die Alkylierung des Hydrazins.

Wie in der Einleitung schon hervorgehoben wurde, verläuft die Alkylierung des Hydrazins nur halbseitig; nach der Bildung des Trimethylazoniumsalzes bleibt die Reaktion stehen. Dies wurde durch Harries und Haga¹⁾ festgestellt, als sie freies Hydrazin bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge mit Jodmethyl methylierten. Es wurden Methyl- und as. Dimethylhydrazin, und als Endprodukt der Reaktion Trimethylazoniumjodid $\text{H}_2\text{N}-\text{N}-(\text{CH}_3)_3\text{J}$ isoliert. Ein Versuch, dieses quartäre Salz bei 130° weiter zu methylieren, gab nur Tetramethylammoniumjodid. Das Hydrazinmolekül wird also unter diesen Umständen am Stickstoff gespalten. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid ist es neuerdings Franzen gelungen²⁾, in der Alkylierung einen Schritt weiter vorzudringen und durch sehr langes Kochen der Komponenten die Einführung von drei Benzylgruppen zu erreichen. Wenn hier Tribenzylhydrazin erhalten wurde, so hängt dieser Erfolg damit zusammen, daß das as. Dibenzylhydrazin kein quartäres Salz mit Benzylchlorid zu bilden vermag, daß also dem Molekül dadurch noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit erhalten bleibt. Es ist aus dem gleichen Grunde verständlich, daß sich Tribenzylhydrazin durch Benzylbromid weiter zum Tetrabenzylhydrazin alkylieren läßt³⁾.

Die direkte Alkylierung des Hydrazins ist für die Gewinnung der mono-Alkylhydrazine kein geeignetes Verfahren⁴⁾. Im allgemeinen läßt sich die Alkylierung nicht in der ersten Phase aufhalten, so daß man sich besser indirekter Methoden bedient. Diese werden für die Synthese der symmetrischen Dialkylhydrazine zu einer absoluten Notwendigkeit.

¹⁾ Ber. 81, 56 [1898].

²⁾ Journ. pr. Chem. 84, 137 [1911].

³⁾ Gemeinsam mit Herrn E. Schamberg gemachte, nicht veröffentlichte Beobachtung.

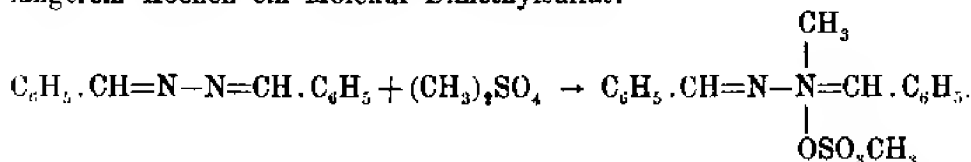
⁴⁾ Vgl. Thiele, Ann. 376, 246 [1910].

E. Fischer verdanken wir die erste Kenntnis der mono-Alkylhydrazine. Er hat zu ihrer Synthese den Weg vom primären Amin aus genommen. Die Aufgabe war die, ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch einen Komplex festzulegen, der nachher wieder leicht abgespalten werden konnte, dann mit salpetriger Säure das Nitrosamin zu erzeugen und die Nitrosogruppe vorsichtig zu reduzieren. Dies gelang mit Hilfe der Harnstoffe. Das Amin gibt mit Cyansäure oder Phosgen Mono- und Dialkylharnstoff¹⁾: $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NHR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ und $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NHR} \\ \text{NHR} \end{smallmatrix}$.

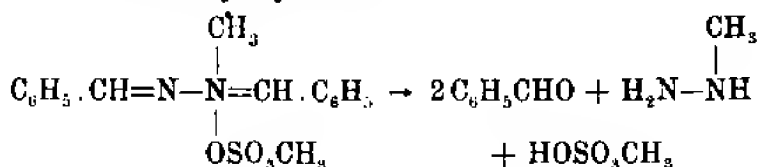
Die Nitrosoverbindungen führen bei der Reduktion zu den Hydra-

zinen $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ | \\ \text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ und $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ | \\ \text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, die durch Säuren in Alkyl-

hydrazin, Kohlensäure und Ammoniak (bzw. Alkylamin) zerlegt werden. Diese klassische Methode ist bis vor kurzem die einzige gewesen, die für die präparative Bereitung der mono-Alkylhydrazine in Betracht kam. Neuerdings hat Thiele eine erhebliche Vereinfachung der Darstellungsweise angegeben²⁾. Danach wird das Hydrazin in der mit Benzaldehyd festgelegten Verbindung, im Benzalazin methyliert. Benzalazin addiert bei längerem Kochen ein Molekül Dimethylsulfat:



Mit Wasser zerfällt dieses quartäre Salz in Methylschwefelsäure, Benzaldehyd und Methylhydrazin.



Auf diese Weise sind jetzt die primären Alkylhydrazine leicht zugängliche Basen geworden.

Schon früher hatten gleichzeitig Wohl³⁾ und Curtius⁴⁾ das Benzalazin für die Darstellung des Benzylhydrazins verwendet, indem

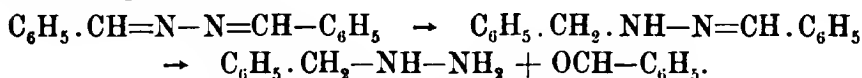
¹⁾ E. Fischer, Ann. 199, 287 [1879].

²⁾ Ann. 376, 244 [1910].

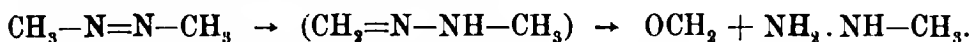
³⁾ Wohl u. Oesterlin, Ber. 33, 2736 [1900].

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 62, 86 [1900].

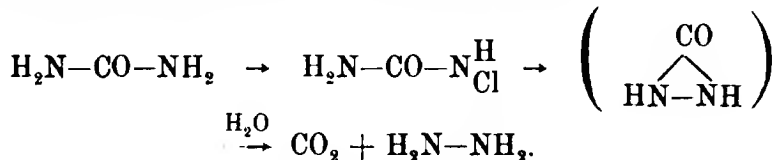
sie es vorsichtig zum Benzalbenzylhydrazon reduzierten und dieses dann mit Säuren spalteten:



Dieses Verfahren ist in der rein aliphatischen Reihe nicht anwendbar, weil sich hier die Aldazine nicht reduzieren lassen. Dagegen gelangt man umgekehrt von den Hydrazokohlenwasserstoffen (siehe diese) durch Oxydation über die Azoverbindungen zu Hydrazonen, die man in Aldehyd und primäres Hydrazin spalten kann. So liefert Azomethan Formaldehyd und Methylhydrazin¹⁾:

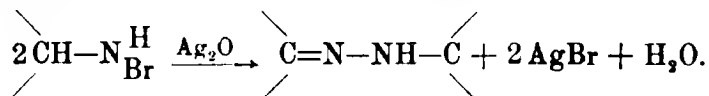


Die erste Synthese der aliphatischen Hydrazine ging, wie oben ausgeführt wurde, von den Alkylharnstoffen aus. Sie sind auch von Schestakow, aber in ganz anderer Weise, für den Aufbau von Hydrazinen benützt worden²⁾. Schestakow hat die Hofmannsche Reaktion mit Hypochlorit auf den Harnstoff übertragen und dabei die sehr interessante Stickstoffkondensation zu Hydrazin erreicht:

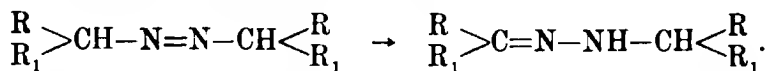


Das eingeklammerte Zwischenprodukt ist hier nicht isoliert worden, wohl aber beim Benzoylharnstoff. Die Reaktion liefert, auf Alkylharnstoffe übertragen, mono-Alkylhydrazine.

Eine weitere Synthese, die auch von der Ammoniakreihe ausgeht, hat Kishner entdeckt³⁾. Die N-Bromderivate primärer Amine, deren Aminogruppe an einem sekundären Kohlenstoff haftet, werden von Silberoxyd in die Hydrazone der betreffenden Ketone verwandelt.



Das Silberoxyd führt die Abspaltung von Bromwasserstoff herbei, die freien Reste $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array} \text{CH}-\text{N}$ vereinigen sich zum Azokörper, der sich alsbald in das isomere Hydrazon umlagert:

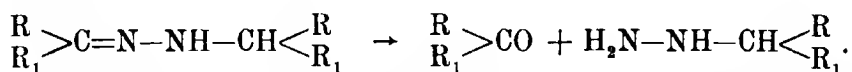


¹⁾ Thiele, Ber. 42, 2580 [1909].

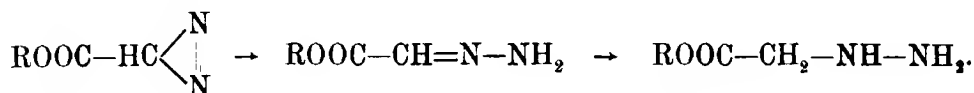
²⁾ D.R.P. 164755, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 1061; Ch. Z. 1905, I, 1227.

³⁾ Journ. pr. Chem. 52, 424 [1895]; 64, 125 [1901].

Durch Spaltung entstehen aus dem Hydrazon Keton und Alkylhydrazin:

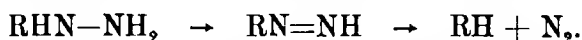


Die Methode ist von ihrem Entdecker in mehreren Fällen praktisch benutzt worden. Schließlich sind primäre Hydrazine durch Reduktion von Nitraminen, von Isonitraminen und von Diazokohlenwasserstoffen zu erhalten. Diese Reaktion ist beim Diazoessigester genau studiert; sie führt über das Hydrazon:



Ebenso gelangt man vom Diazomethan zum Methylhydrazin¹⁾.

Methylhydrazin und seine Homologen sind starke Basen, die, ebenso wie das Hydrazin selbst, sich nur schwierig vollkommen von Wasser befreien lassen. Nur durch wiederholte Destillation über Aetzkali oder Bariumoxyd gewinnt man sie wasserfrei. An feuchter Luft bilden sie dicke Nebel und mischen sich mit Wasser unter starker Erwärmung. Die Siedepunkte der zwei ersten Glieder liegen auffallenderweise tiefer als der des Hydrazins selbst. Sie sind ebenso oxydabel wie dieses und reduzieren Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte. Dabei wird Stickstoff frei und der entsprechende Kohlenwasserstoff RH gebildet. $\text{RHN} - \text{NH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{RH}$. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß nicht die primäre Amidogruppe, sondern das Hydrazo-System zuerst von der Oxydation betroffen wird:



Die Oxydation der primären Hydrazine verläuft besonders glatt bei Anwendung von Ferricyankalium²⁾.

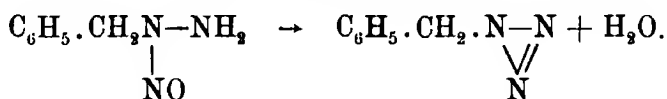
Durch salpetrige Säure werden die mono-Alkylhydrazine am sekundären Stickstoff nitrosiert. Die Nitrosoalkylhydrazine

$\begin{array}{c} \text{ON} \\ | \\ \text{RN} - \text{NH}_2 \end{array}$ sind farblose, kristallisierte Substanzen von relativ großer Beständigkeit. Mit Eisenchlorid geben sie eine charakteristische violette Färbung. Der Sitz der Nitrosogruppe wird dadurch sichergestellt, daß die Nitrosohydrazine mit Aldehyden zu Hydrazone zusammenzutreten, also eine intakte Amidogruppe enthalten. Nitrosobenzylhydrazin geht mit verdünnter Säure behandelt in Benzylazid über³⁾:

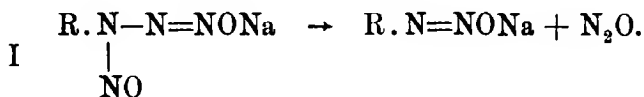
¹⁾ v. Pechmann, Ber. 28, 859 [1895].

²⁾ Kishner, Journ. pr. Chem. 64, 126 [1901].

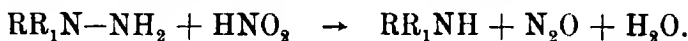
³⁾ Curtius, Ber. 33, 2561 [1900].



Eine interessante Umsetzung erfahren die Nitroso-alkylhydrazine bei der Einwirkung von Amylnitrit und Alkali¹⁾. Unter diesen Bedingungen wird auch die primäre Aminogruppe der Nitrosierung zugänglich. Ebenso wie man nach Claisen in eine Methylengruppe mit Hilfe von Alkylnitrit die Gruppe =NOH einführen kann, kommt man auch hier zu dem primären Einwirkungsprodukt I, das aber spontan in Stickoxydul und Isoazotat zerfällt:



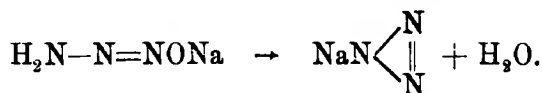
Diese Form der Abspaltung der Diazogruppe vom Stickstoff ist charakteristisch. In allen Fällen, wo eine Amidogruppe durch salpetrige Säure aus einem Hydrazinderivat abgesprengt wird, bleibt Wasserstoff an ihrer Stelle, während Stickoxydul entweicht:



Die Amidogruppe am Kohlenstoff wird bei der gleichen Reaktion bekanntlich durch Hydroxyl ersetzt; dabei wird Stickstoff frei.

Ueber die Eigenschaften der Isoazotate vgl. S. 100.

Die Reaktion mit Alkylnitrit und Alkali verläuft beim Hydrazin selbst ohne Spaltung²⁾. Die Diazoverbindung hat hier Gelegenheit, sich durch Wasserabspaltung zu stabilisieren; es entsteht Azid:



Die Verhältnisse liegen gleichartig, wie bei der Bildung des Diazoessigesters aus Glycollester und salpetriger Säure.

Die Untersuchungen über die primären aliphatischen Hydrazine haben sich zumeist des Methylhydrazins und auch des Benzylhydrazins als Material bedient. Es sind im ganzen nicht viele Vertreter dieser Gruppe bekannt geworden; sie sind fast alle in der nachstehenden Tabelle I enthalten.

¹⁾ Thiele, Ber. **41**, 2806 [1908].

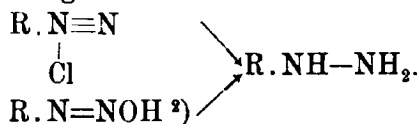
²⁾ Thiele, Ber. **41**, 2681; Stollé, ebenda, 2811 [1908].

Tabelle I.

Name und Formel	Darstellung	Siedepunkt	Salze und deren Schmelzpunkt	Literaturangaben
Methylhydrazin $\text{CH}_3\text{—NH—NH}_2$	Reduktion von Nitroso-methylharnstoff, von Diazomethan usw.	87° (745 mm)	Saures Sulfat, Pikrat (162°), Oxalat (166°)	Brüning, Ann. 258 , 7 [1889]; v. Pechmann, Ber. 28 , 859 [1895]
Aethylhydrazin $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$	Aus Nitrosodiäthylharnstoff wie oben	99,5° (709 mm)	Chlorid, Sulfat	E. Fischer, Ber. 9 , 111 [1876]; Ann. 199 , 290 [1879]
4-Heptylhydrazin $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\cdot\text{CH}_3$ NH—NH ₂	Vom N-Bromamin aus mit Ag ₂ O	190—192°	—	Kishner, J. pr. Chem. 64 , 116 [1901]
2-Oktylhydrazin $\text{CH}_3\cdot\text{CH—(CH}_2)_5\text{—CH}_3$ NH—NH ₂	" " "	212°	—	Ebenda, S. 118
Cyclohexylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$	Durch Reduktion von Cyclohexyldienhydrazon	Schmelzp. 46—50° Sdp. 195,5° (758 mm)	—	Kishner, Chem. Centr. 1911 , II, 362
1-Methylhydrazin CH_3 CH / \ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH—NH—NH ₂ / \ CH CH C ₃ H ₇	Vom N-Prommenthylamin aus mit Ag ₂ O	240—242°	—	Kishner, J. pr. Chem. 64 , 121 [1901]
Benzylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—NH—NH}_2$	Reduktion von Benzalazin und Spaltung des Benzal-benzylhydrazons	135° (29 mm)	Chlorhydrat (111°)	Wohl u. Oesterlin, Ber. 88 , 2736 [1900]; Curtius, J. pr. Ch. 62 , 94 [1900]
Benzhydrylhydrazin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH—NH—NH}_2$	Durch Reduktion von Benzophenonhydrazon	188° (12 mm) Schmp. 58—59°	Chlorhydrat (209°), Nitrat, Nitrit, Pikrat, Oxalat	Darapsky, J. pr. Chem. 67 , 127 [1903]
Triphenylmethylhydrazin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—NH—NH}_2$	Aus Triphenylchloromethan und Hydrazinhydrat	Schmp. 108—112° u. Z.	Chlorhydrat (133°)	Wieland, Ber. 42 , 3025 [1909]

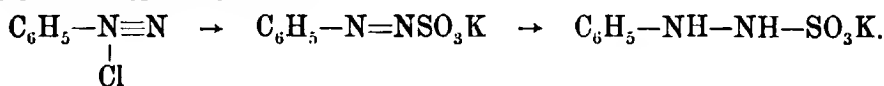
2. Die primären Arylhydrazine.

Die mono-Arylhydrazine beanspruchen ein eigenes Kapitel, einmal wegen der großen Bedeutung ihres Hauptvertreters, des Phenylhydrazins, des am eingehendsten untersuchten Hydrazinderivates, dann aber auch deshalb, weil Substitution durch Phenyl den Charakter des Hydrazins in mancher Hinsicht so gründlich ändert, daß eine getrennte Behandlung notwendig wird. Der direkte Ersatz von Wasserstoff im Hydrazin durch Phenyl ist bei der geringen Reaktionsfähigkeit des im Benzol gebundenen Halogens oder einer ihm gleichwertigen Gruppe nur schwierig ausführbar. Man erhält zwar aus Phenol und Hydrazinhydrat bei höherer Temperatur in geringer Menge Phenylhydrazin¹⁾, in glatterer Reaktion aus den Naphtolen die Naphtylhydrazine, aber diese Bildungsweisen haben nur theoretische Bedeutung. Nur Benzolderivate mit reaktionsfähigem Halogen, wie 1-3-4-Dinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid, setzen sich mit Hydrazin direkt und glatt um. Der allgemeine Weg zur Synthese der Arylhydrazine geht von den aromatischen Diazoverbindungen aus, die durch Reduktion unter geeigneten Bedingungen allgemein in Hydrazine übergeführt werden:



Also auch hier Aufbau des Hydrazinsystems aus Amin und salpetriger Säure. Dieses allgemein anwendbare Verfahren hat im Jahre 1877 zur wichtigen Entdeckung des Phenylhydrazins durch E. Fischer geführt.

Der Weg vom Diazoniumchlorid zum Phenylhydrazin war schon eine Strecke weit begangen. Man hatte die gelben Produkte der ersten Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoniumsalze kennen gelernt³⁾, war aber über ihre Konstitution im unklaren geblieben. Jetzt wissen wir durch die Arbeiten von Hantzsch, daß sie als Arylazosulfite aufzufassen sind, $\text{Ar-N=N-SO}_3\text{K}$. Weiter war von Strecker und Römer⁴⁾ schon gefunden worden, daß überschüssiges Sulfid mit Diazoniumchlorid ein farbloses Salz erzeugt, das von E. Fischer⁵⁾ als Phenylhydrazinosulfosaures Kali erkannt wurde:



¹⁾ L. Hofmann, Ber. 31, 2910 [1898].

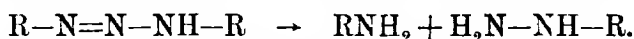
²⁾ Eibner, Ber. 36, 816 [1903].

³⁾ Schmitt u. Glutz, Ber. 2, 51 [1869].

⁴⁾ Ber. 4, 784 [1871].

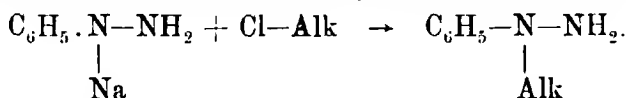
⁵⁾ E. Fischer, Ann. 190, 71 [1877].

Aus seiner Säure wird durch Kochen mit Salzsäure der Rest SO_3H als Schwefelsäure abgespalten und Phenylhydrazin gebildet. Auch die direkte Reduktion der Diazoniumsalze führt unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure zum Ziel¹⁾. Ferner lassen sich Diazoamidoverbindungen bei der Reduktion in Amin und Arylhydrazin zerlegen:

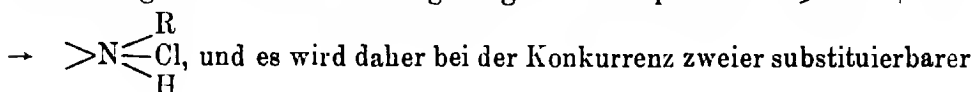


Sind die Kerne R verschieden, so erhält man Gemische der beiden möglichen Arten von Basen. Bei der Güte und allgemeinen Brauchbarkeit dieser Methoden kommen sie allein praktisch in Frage. Als Bildungsweise für die Arylhydrazine wäre noch die Synthese von Schestakow aus Arylharnstoff und unterchloriger Säure (S. 15) zu nennen.

Eigenschaften. Die Basizität des Hydrazins ist durch den Eintritt des Phenylrestes stark abgeschwächt, etwa im gleichen Verhältnis wie die des Ammoniaks im Anilin. Die Salze des Phenylhydrazins — das hier als Beispiel gewählt sei — mit Mineralsäuren sind in Wasser bedeutend hydrolytisch dissoziiert. Da der Wasserstoff der Imino-Gruppe leicht durch Natrium ersetzt werden kann, so führen durch Umsetzung des Natrium-Phenylhydrazins mit Halogenalkyl leichte Uebergänge in die gemischt-aromatische unsymmetrische Reihe²⁾:



Durch direkte Alkylierung gelangt man nämlich bei den aromatischen Hydrazinen hauptsächlich zu symmetrischen Bi-derivaten, während bei den aliphatischen die Alkylierung am gleichen Stickstoff weiter geht. Dieser Unterschied erklärt sich daraus, daß bei den Arylhydrazinen die freie Amidogruppe als die stärker basische vorwiegend mit dem Halogenalkyl in Reaktion tritt. Substitutionen am Stickstoff entspringen ja der Salzbildung durch Zusammenlagerung der Komponenten $>\text{NH} + \text{ClR}$

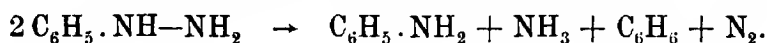


Gruppen im allgemeinen die basischere am meisten berücksichtigt werden. Von diesen Verhältnissen wird noch mehrfach die Rede sein. Phenylhydrazin ist unter Normaldruck nicht ganz unzersetzt destillierbar, dagegen im Vakuum. Bei der Zersetzung treten infolge von Dehydrierung und intermolekularer Reduktion³⁾ Ammoniak und Anilin, Benzol und Stickstoff auf:

¹⁾ V. Meyer u. Lecco, Ber. **16**, 2976 [1883].

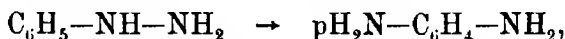
²⁾ Michaelis, Ann. **252**, 266, 270 [1889]; Ber. **19**, 2448 [1886], **20**, 43 [1887]; Titherley, Chem. Soc. **71**, 462 [1897].

³⁾ Vgl. Chattaway u. Aldridge, Chem. Soc. **99**, 404 [1911]; vgl. dazu



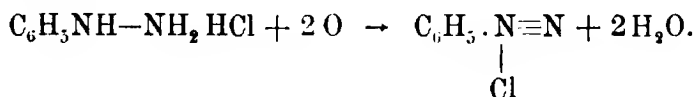
Kupferchlorür beschleunigt diesen Zerfall außerordentlich stark ¹⁾.

Durch starke Salzsäure wird Phenylhydrazin bei höherer Temperatur (200 °) in p-Phenylendiamin umgelagert ²⁾:



eine Reaktion, die nicht umkehrbar ist. Hier spielen offensichtlich die Affinitätsverhältnisse von Benzolkern und Hydrazingruppe gegenseitig ineinander, ganz anders, als wie dies bei den Alkylhydrazinen zum Ausdruck kam, wo die Alkylgruppe eben nur passiv als starrer Wasserstoffersatz fungierte.

Oxydation. Phenylhydrazin ist mit seinen drei freien Wasserstoffatomen noch ein ziemlich starkes Reduktionsmittel. In der Geschwindigkeit, mit der es Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert, steht es allerdings hinter seinen aliphatischen Vorgängern zurück. Die Umwandlungen, die Phenylhydrazin durch Oxydation erfährt, sind je nach der Art des Mittels verschieden. Sie sind gut untersucht und sehr charakteristisch. In neutraler Lösung entstehen durch die verschiedenartigsten Oxydantien gewöhnlich in glatter Reaktion Benzol und Stickstoff ³⁾. Die gleiche Reaktion wurde oben bei den aliphatischen Hydrazinen behandelt und als über das Diimin verlaufend gedeutet. Bei Anwendung von Quecksilberoxyd wird nebenbei in erheblicher Menge Quecksilberdiphenyl $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gebildet ⁴⁾. In mineralaurer Lösung läßt sich bei Anwendung gelinder Mittel (z. B. HgO) das System des gepaarten Stickstoffs erhalten; es entsteht Diazoniumsalz, z. B.:



Häufig trifft man die Umsetzungsprodukte der Diazoniumsalze an, so bei der Oxydation mit Jod Jodbenzol ⁵⁾. Neben dem Diazonium-

auch die im Wesen gleichartige Selbstzersetzung des Hydrazobenzols in Azobenzol und Anilin (S. 50).

¹⁾ Arbusow u. Tichwinsky, Ber. **43**, 2295 [1910].

²⁾ Thiele u. Wheeler, Ber. **28**, 1538 [1895].

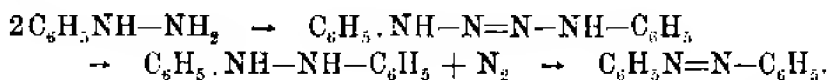
³⁾ Ueber die quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins siehe Strache, M. **12**, 524 [1891]; **13**, 299 [1892]; **14**, 270 [1893]. Die Anwendungen des Hydrazins und seiner Derivate in der Analyse sind von J. Schmidt in einer eigenen Monographie (Verlag F. Enke, Stuttgart) behandelt worden.

⁴⁾ E. Fischer u. Ehrhard, Ann. **199**, 322 [1879].

⁵⁾ E. v. Meyer, Journ. pr. Chem. **36**, 115 [1887]; Stollé, ebenda **66**, 335 [1902] vgl. auch Gattermann, Ber. **25**, 1074 [1892].

salz kann auch Phenylazid auftreten¹⁾. Seine Entstehung erklärt sich dadurch, daß die Diazoverbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin kuppeln kann. Das unbeständige Tetrazen zerfällt in Phenylazid und Anilin, wie in einem folgenden Abschnitt (S. 28) dargetan werden wird.

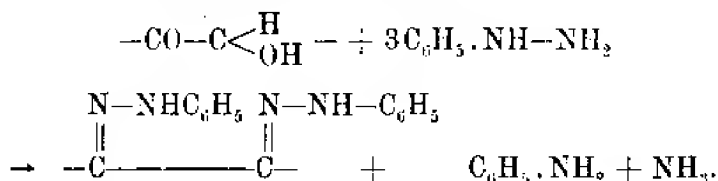
Chlorkalk oxydiert das Phenylhydrazin zu Azobenzol²⁾. Hier wird sicherlich die primäre Amidogruppe von der Oxydation betroffen. Wie Diphenylhydrazin durch das gleiche Reagens in Tetraphenyltetrazen übergeführt wird, so wird sich auch hier ein labiles Tetrazen bilden, das in Stickstoff und Hydrazobenzol zerfällt; dessen Oxydation ergibt Azobenzol:



Durch Schwefel wird Phenylhydrazin in Benzol, Thiophenol, Phenylsulfid und Phenyldisulfid übergeführt³⁾.

Phenylhydrazin hat wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht selten Verwendung als mildes Reduktionsmittel gefunden; so lassen sich mit seiner Hilfe Nitro-, Azo-Gruppen, chinoide Systeme glatt reduzieren⁴⁾.

Durch naszierenden Wasserstoff (z. B. aus Zinkstaub und Schwefelsäure) wird Phenylhydrazin in Anilin und Ammoniak zerlegt. Diesen Reduktionsprodukten begegnet man häufig bei Reaktionen des Phenylhydrazins, wenn dabei Wasserstoff frei würde oder wenn das Reaktionsprodukt leicht dehydrierbar ist⁵⁾. Es sei nur auf die Osazonbildung aufmerksam gemacht, bei der Phenylhydrazin Wasserstoff aufnimmt und so gewissermaßen als Oxydationsmittel wirkt⁶⁾:



Salpetrige Säure wirkt auf Phenylhydrazin ebenso wie auf die Alkylhydrazine; es wird der Wasserstoff der Iminogruppe durch NO er-

¹⁾ Wurster, Ber. 20, 2633 [1887].

²⁾ E. Fischer, Ann. 190, 99 [1877].

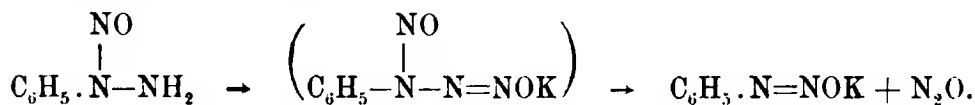
³⁾ E. Fischer, Ber. 10, 1932 [1877].

⁴⁾ Vgl. R. Walter, Journ. pr. Chem. 53, 433 [1896]; Willstätter, Ber. 43, 2976 [1910].

⁵⁾ Vgl. auch die Reduktion des Phenylhydrazins durch Bakterien, Chem. Centr. 1911, II, 570.

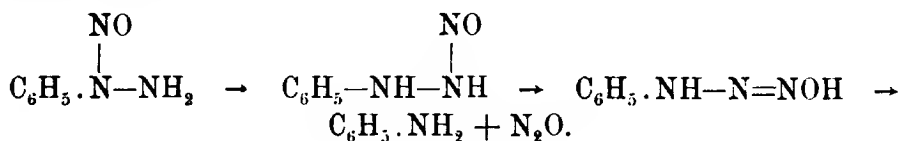
⁶⁾ E. Fischer, Ber. 20, 821 [1887].

setzt ¹⁾. Nitrosophenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{NO}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{NH}_2$ ist eine zersetzliche gelbe Substanz von großer Giftigkeit; es verwandelt sich mit Säuren und Alkalien unter Wasserabspaltung leicht in Phenylazid. Mit Alkyl-nitrit und Alkali wird es unter Abspaltung von Stickoxydul in Iso-diazobenzolsalz übergeführt ²⁾:



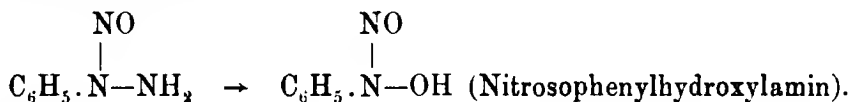
Diese Reaktion gibt auch Phenylhydrazin direkt mit zwei Molekülen Alkylnitrit.

In Nitrobenzol erwärmt zerfällt Nitrosophenylhydrazin in Stickoxydul und Anilin, eine Reaktion, die erst verständlich wird, wenn man die Umlagerungen von α -substituierten Arylhydrazinen in β -substituierte kennt (vgl. S. 31):



Nitrosophenylhydrazin bildet auffallenderweise bei Ausschluß von Wasser mit Natriummethylat ein Natriumsalz ³⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{ONa}$. Es ist wohl möglich, daß ein Wasserstoffatom in der Amidogruppe hier direkt durch Metall ersetzbar ist. Sonst wäre man genötigt, das Salz von

einer tautomeren Form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{NOH}}{\parallel} \text{N} = \text{NH}$ abzuleiten. Daß Nitrosophenylhydrazin nicht die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{N} = \text{NOH}$ hat, geht einmal aus seiner großen Aehnlichkeit mit den aliphatischen Nitrosohydrazinen hervor, besonders auch mit dem Nitrosobenzylhydrazin. Hier ist aber die primäre Amidogruppe durch die Kondensation mit Benzaldehyd nachweisbar ⁴⁾. Außerdem hat sich im Nitrosophenylhydrazin die primäre Amidogruppe durch vorsichtige Oxydation mit Cuprisalzen abspalten und durch Hydroxyl ersetzen lassen ⁵⁾:



¹⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 90 [1877].

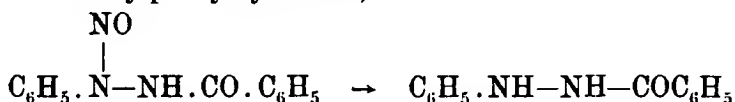
²⁾ Thiele, Ber. **41**, 2809 [1908].

³⁾ Thiele, a. a. O.

⁴⁾ Curtius, Ber. **33**, 2562 [1900].

⁵⁾ Bamberger u. Hauser, Lieb. Ann. **375**, 319 [1910].

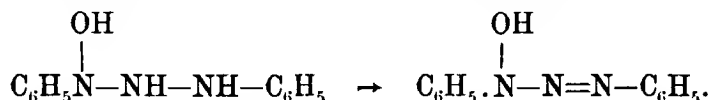
Schließlich trägt auch noch die Reduktion des Benzoylnitroso-phenylhydrazins¹⁾ (hellgelbe Nadeln vom Schmp. 106°) zu symmetrischem Benzoylphenylhydrazin²⁾:



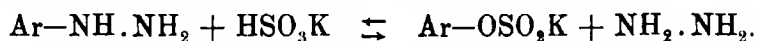
dazu bei, die Ueberzeugung von der sekundären Haftung der Nitroso-Gruppe zu kräftigen. —

Nitrosobenzol reagiert mit primären Arylhydrazinen nicht, wie man erwarten sollte, unter direkter Kondensation zur Diazoamido-Verbindung: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHR} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} - \text{NHR}$.

Es wird vielmehr die erste Phase dieser Reaktion, das „Aldol“, an der Hydrazogruppe durch überschüssiges Nitrosobenzol oxydiert, so daß die Diazohydroxylamino-Verbindung (Oxytriazen) entsteht³⁾:



Es war oben auseinandergesetzt worden, daß die direkte Einführung von Hydrazin in einen aromatischen Ring erst bei hoher Temperatur vor sich geht und daß sie ohne praktische Bedeutung ist. Eine Erleichterung dieser Reaktion bedeutet die Anwendung der phenolsulfosauren Salze, die sich mit Hydrazin verhältnismäßig leicht umsetzen und so von Phenolen der Naphthalinreihe aus die direkte Synthese mehrerer Hydrazine möglich gemacht haben⁴⁾. In manchen Fällen geht allerdings die Reaktion weiter⁵⁾. Interessant ist die von Bucherer und Schmidt⁶⁾ festgestellte Tatsache, daß die Reaktion von Phenolen mit Hydrazin bei Gegenwart von Bisulfit umkehrbar ist, daß man also aus Arylhydrazinen mit Hilfe von Bisulfit Hydrazin herausnehmen kann⁷⁾:



Aus der großen Menge von Arylhydrazinen sind in der folgenden Tabelle II nur einige charakteristische Typen herausgegriffen.

¹⁾ Voswinckel, Ber. **34**, 2352; Ponzio, Gazz. **38**, 516 [1908].

²⁾ Voswinckel, Ber. **35**, 1943 [1902]; Thiele u. Sieglitz, Ann. **375**, 334 [1910].

³⁾ Otto Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 2609 [1888]. Hier wird bei der Reaktion zwischen p-Nitroso-dimethyl-anilin und Phenylhydrazin neben dem Diazohydroxylamin p-Dimethylamido-diphenylamin erhalten, wahrscheinlich aus dem Zerfall der Diazoamidoverbindung (neben Stickstoff) hervorgehend. Weitere Literatur: Bamberger, Ber. **29**, 103 [1896]; Ber. **33**, 3508 [1900], siehe auch Haber u. Schmidt, Physik. Chem. **82**, 280 [1900]; Mills, Ber. **28**, Ref. 982 [1895].

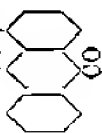
⁴⁾ Franzen, Ber. **38**, 266 [1905]; J. pr. Chem. **76**, 205 [1907]; **78**, 143 [1908].

⁵⁾ Bucherer u. Seyde, J. pr. Chem. **77**, 403 [1908].

⁶⁾ J. pr. Chem. **79**, 369 [1909].

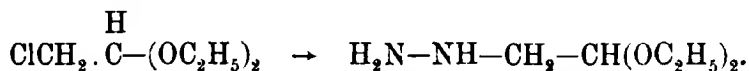
⁷⁾ Vgl. eine ähnliche Reaktion bei Stollé, Ber. **45**, 2681 [1912].

Tabelle II.

Verbindung	Bildung	Schmelzpunkt	Salze und Reaktionen	Literaturangaben
Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$	Durch Reduktion v. Diazobenzol auf versch. Wegen	Schmp. 19,5°, Siedep. 120° (12 mm)	Zahlreiche Salze bekannt	E. Fischer, Ann. 190, 78 [1877]
p-Nitrophenylhydrazin $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$	Durch Spaltung von p-Nitrophenylhydrazinsulfosäure mit konz. HCl	Orangerote Nadeln vom Schmp. 157°	Chlorhydrat; orangefarbene Blätter	Purgotti, Atti 1891, II, 266; Ber. 25, 119 R [1892]
o-p-Dinitrophenylhydrazin $(O_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2$	Aus Dinitrobronbenzol und Hydrazinhydrat	Rote Prismen vom Schmp. 198° u. Z.	Chlorhydrat, gelbglänzende Blätter; Red. mit Hydrazin liefert Azimidol	Purgotti, Gazz. 24, I, 555; Curtius u. Dedichen, J. pr. Chem. 50, 258 [1894]; ebenda 76, 389 [1907]
Nitrosophenylhydrazin $C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2$ NO	Aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure	Blaßgelbe Blättchen	Gibt bei Anschluß von Wasser ein Natriumsalz	E. Fischer, Ann. 190, 92 [1877]
α -Naphthylhydrazin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$	Aus den Diazoniumchloriden durch Reduktion; aus den Naphtholen mit Hydrazinhydrat	Schmp. 117°	—	E. Fischer, Ann. 232, 236 und 242
β -Naphthylhydrazin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$		Schmp. 125°	—	
o-Hydrazinozimtsäure $\text{Cyclohexyl}-CH=CH-COOH$ NH-NH ₂	Aus der Diazoverbindung mit Sulfid	Schwachgelbe Kristalle, Schmp. 171°	Spaltet sich beim Schmelzen in Indazol u. Essigsäure	K. Fischer u. Tafel, Ann. 227, 309
Anthrachinonyl-1-hydrazin NH-NH ₂ CO  CO	Durch Reduktion der Diazoverbindung; aus 1 Chloranthrachinon und Hydrazinhydrat	Dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 210°	—	Möhtau, Ber. 45, 2235 [1912]

3. Hydrazino-aldehyde und -fettsäuren.

Der Hydrazino-acetaldehyd wird durch kalte Verseifung des Hydrazino-acetals in Gestalt seiner Salze gewonnen¹⁾. Der freie Aldehyd ist gleich dem Amidoaldehyd eine höchst unbeständige, nicht isolierbare Base. Das Hydrazinoacetal entsteht durch direkte Umsetzung von Chloracetal mit Hydrazinhydrat:



Zur Synthese der Hydrazinosäuren und ihrer Ester ist die Reaktion meist nicht angewendet worden, man hat die einfachen Vertreter auf Umwegen, die teilweise recht interessante Reaktionen einschließen, dargestellt.

Das erste Glied der Reihe, die Hydrazino-ameisensäure, entsteht beim Einleiten von CO₂ in wäßrige Hydrazinlösung²⁾. Sie ist etwas beständiger als die Carbaminsäure und zerfällt erst beim Erhitzen, analog dieser, in CO₂ und ihr haltbares Hydrazinsalz

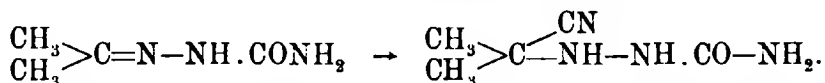


Der Ester ist schon vor längerer Zeit durch Reduktion von Nitrourethan gewonnen worden³⁾:

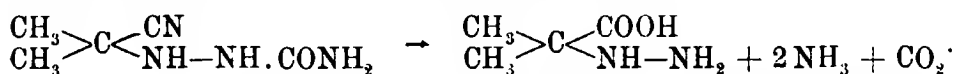


auch aus Hydrazin und Chlorameisensäureester ist er darstellbar⁴⁾:

In der homologen Reihe hat man einige Hydrazinosäuren von Semicarbazonen aus erhalten, auf folgendem Weg⁵⁾: Acetonsemicarbazon addiert an die Azomethin-Doppelbindung Blausäure:



Durch Verseifung der Nitril- und Abspaltung der Carbonamidgruppe entsteht α -Hydrazinoisobuttersäure:



Der gleiche Weg führt vom Acetaldehyd zur α -Hydrazinopropionsäure⁶⁾.

¹⁾ E. Fischer u. Hunsalz, Ber. **27**, 178 [1894].

²⁾ Stollé u. Hofmann, Ber. **37**, 4523 [1904].

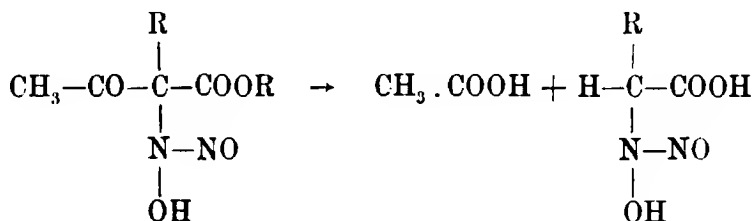
³⁾ Thiele u. Lachman, Ann. **288**, 293 [1895].

⁴⁾ Stollé, J. pr. Chem. **70**, 276 [1904].

⁵⁾ Thiele u. Heuser, Ann. **283**, 12 [1894].

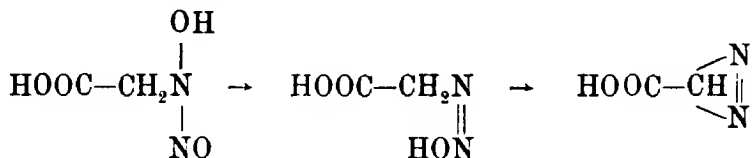
⁶⁾ Thiele u. Bailey, Ann. **303**, 75 [1898].

Fast gleichzeitig mit Thiele hat W. Traube eine schöne Darstellungsweise für die einfachen Hydrazinofettsäuren gefunden¹⁾. Die durch Einwirkung von Stickoxyd auf Enolate entstehenden „Isonitramine“ sind spaltbar in einfache Isonitraminfettsäuren und (bei den Acetessigestern) Essigsäure:

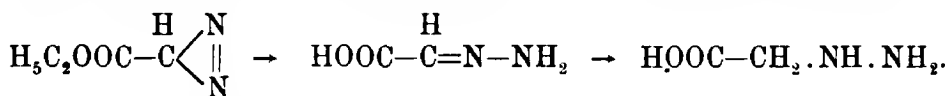


Die Nitrosohydroxylamingruppe ist ebenso wie im sog. Stickoxydkaliumsulfid²⁾ zum Hydrazinrest reduzierbar, und da R die verschiedensten Radikale vorstellt, so bildet die Reaktion ein ganz allgemeines Verfahren zur Darstellung von α -Hydrazinosäuren. Außer der Hydrazinoessigsäure sind die Derivate der Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Benzyl-essigsäure so dargestellt worden.

Die Reduktion der Nitroso-hydroxylaminosäuren kann im Stadium der Diazosäure aufgehalten werden:



Als weiteres Zwischenprodukt tritt vor der Hydrazinosäure das Hydrazon der Aldehydsäure auf. So konnte Darapsky³⁾ den Diazooessigester durch Natriumamalgam mit guter Ausbeute in Hydrazinoessigsäure überführen und dabei als Zwischenprodukt die sog. „Hydraziessigsäure“, das Hydrazon der Glyoxylsäure, nachweisen (vgl. dazu S. 106):



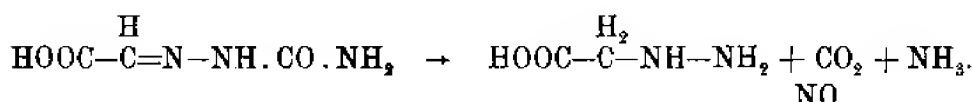
In der Nachbarschaft der Carboxylgruppe wird demnach, wie durch benachbartes Phenyl, die C=N-Doppelbindung der Hydrierung zugänglich. Man kann daher auch nach einer kleinen Variante vom Semicarbazon der Glyoxylsäure zum gleichen Ziel kommen⁴⁾:

¹⁾ Ber. **27**, 1507 [1894]; Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 670, 2729 [1896]; Traube u. Hoffa, Ber. **31**, 162 [1898]; Ann. **300**, 81 [1897].

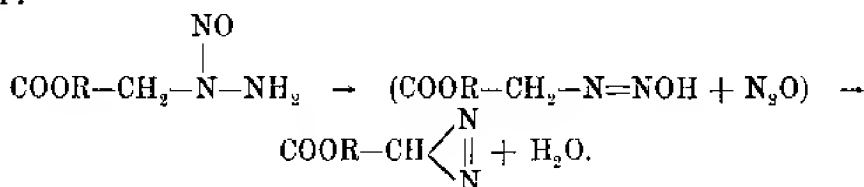
²⁾ Duden, Ber. **27**, 3498 [1894].

³⁾ Ber. **45**, 1654, 2617 [1912].

⁴⁾ Darapsky u. Prabhakar, ebenda 2620.



Der Nitroso-hydrazinoessigester $\text{COOR}-\text{CH}_2-\overset{\text{NO}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{NH}_2$ zeigt die Eigenschaft der Alkylnitrosohydrazine, mit salpetriger Säure die NH_2 -Gruppe in Form von Stickoxydul abzuspalten; er geht dabei unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in die Diazoverbindung (Diazoessigester) über:

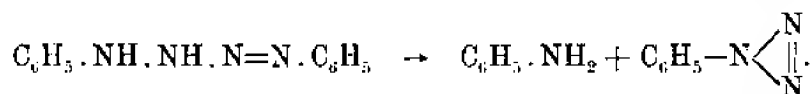


Nach einer vorläufigen Angabe ist außer den behandelten indirekten Verfahren zur Synthese der Hydrazinofettsäuren auch eine direkte Umsetzung der Halogenfettsäuren mit Hydrazinhydrat möglich¹⁾, eine Methode, die bei der relativen Billigkeit des Hydrazins präparativ wohl zur beherrschenden werden wird.

(Die Tabelle für die besprochene Verbindungsgruppe befindet sich auf S. 29.)

4. Die Kuppelung der Hydrazine mit Diazobenzol.

Schon in seiner ersten großen Hydrazinarbeit hat Emil Fischer festgestellt, daß Hydrazine ebenso wie Amine mit Diazoverbindungen zusammentreten. Die Kuppelungsprodukte sind hier wesentlich unbeständiger; während die Verbindung aus Aethylhydrazin $\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{N}=\text{N}=\text{NC}_2\text{H}_5$ als zersetzliches Öl isoliert werden konnte²⁾, entstanden bei der Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Diazobenzol als einzig faßbare Produkte Phenylazid und Anilin³⁾. Hier zerfällt also das zuerst gebildete asymmetrische Tetrazenderivat nach folgendem Schema:



Wenn die Benzolkerne der beiden Komponenten verschiedenartig gestaltet sind, so entstehen bei der Kuppelung, wie P. Griess zuerst gefunden hat⁴⁾, nicht zwei, sondern vier Reaktionsprodukte, indem jeder der beiden Kerne aus dem Zerfall sowohl Azid- wie Amidogruppe an sich ziehen kann:

¹⁾ Dieselben, ebenda 1655.

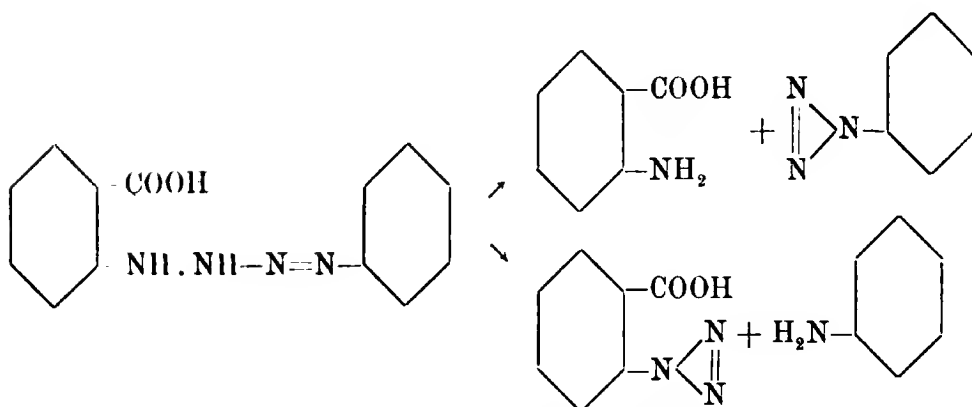
²⁾ E. Fischer, Ann. 199, 306 [1879].

³⁾ Ebenda 190, 94 [1877].

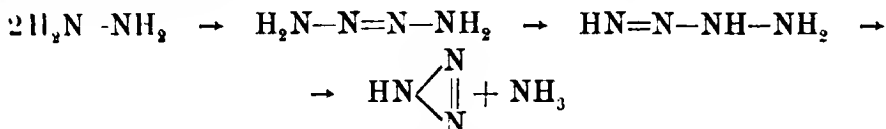
⁴⁾ Ber. 9, 1659 [1876].

Tabelle III.

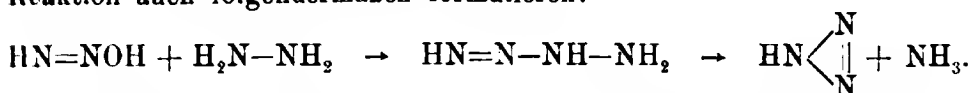
Verbindung	Darstellung	Schmelzpunkt	Salze, Derivate und deren Schmelzpunkt	Literaturangaben
Hydrazinoameisensäure $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{COOH}$	Aus Hydrazinhydrat und CO_2	Zersetzung bei 90°	Hydrazinsalz, entsteht beim Erhitzen der Säure. Schmp. ca. 70°	Stollé u. Hofmann, Ber. 37, 4528 [1904]
Hydrazinoameisensäure- ester $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	Durch Reduktion von Nitrourethan	Als Chlorhydrat isoliert (Schmp. 129°)	—	Thiele u. Lachman, Ann. 288, 293 [1895]
Hydrazinoessigsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Durch Reduktion von Isonitraminessäure, aus der Salicylidenverbindung	Schmp. 152°	Jodhydrat, Schmp. 156°	Traube u. Hoffa, Ber. 31, 164 [1898]
Hydrazinoessigsäure- äthylester	Durch Veresterung d. Säure	Oelig	Chlorhydrat, Schmp. 153°	Dieselben, Ber. 31, 165 [1898]
α -Hydrazinopropionsäure $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{NH}-\text{NH}_2$	Spaltung der Salicyliden- verbindung; diese aus dem Reduktionsprodukt der Isonitraminpropionsäure	Feine Nadelchen vom Schmp. 180°	Chlorhydrat, Schmp. 155° Benzalverbdg., " 106°	Traube u. Longinescu, Ber. 29, 673 [1896]
α -Hydrazinobuttersäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{NH}-\text{NH}_2$	Aus der Isonitraminsäure	Schmp. 208°	Benzalverbindung Schmp. 125°	Dieselben, Ber. 29, 674 [1896]
α -Hydrazinoisobuttersäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{NH}-\text{NH}_2$	Aus Acetonsemicarbazon und Dlausäure u. a.	Farblose Schuppen Schmp. 237° u. Z.	Chlorhydrat Sp. 156–157° Sulfat " 189° Nitrat " 146°	Thiele u. Heuser, Ann. 290, 17 [1896]
γ -Hydrazinovaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{NH}-\text{NH}_2$	Aus der Isonitraminsäure	Schmp. 215°	Benzalverbdg., Schmp. 116°	T. u. L. a. a. O. S. 674
α -Hydrazinobenzyllessig- säure $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{NH}-\text{NH}_2$	Ebenso	Schmp. 196°	Salicylidenverbdg., " 153° " " 184°	Ebenda S. 675



Die erste Reaktion ist aus naheliegenden Gründen die weitaus vorherrschende, die zweite verdankt wohl ihr Auftreten einer Verschiebung der Doppelbindung in dem unbeständigen Tetrazensystem. Ebenso reagiert nach Curtins¹⁾ das freie Hydrazin selbst mit Diazobenzol nach den beiden Richtungen, es entstehen zu über 90% der Theorie Phenylazid und Ammoniak, zu dem kleinen Rest Stickstoffwasserstoff und Anilin. Die merkwürdige Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure bei der direkten Oxydation des Hydrazins²⁾ dürfte ihren Weg auch über das Tetrazen nehmen, das in der angegebenen Weise zerfällt. Hier würde also die Amidogruppe den Angriffspunkt gegenüber dem Oxydationsmittel bilden:



Wenn man sich der zum Diazobenzol und Phenylazid führenden Oxydation des Phenylhydrazins erinnert (S. 21 u. 22), könnte man die Reaktion auch folgendermaßen formulieren:

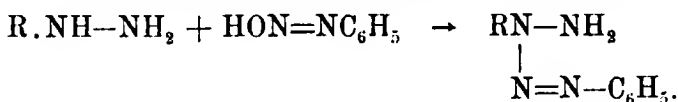


Läßt man, anstatt in Mineralsaurer Lösung, die Einwirkung von Diazobenzol auf primäre Hydrazine in essigsaurer Lösung vor sich gehen, so verlegt sich die Bindungsstelle teilweise auf das sekundäre Stickstoffatom. Man kann die beständigeren Derivate des 1—3-disubstituierten asymmetrischen Tetrazens („Diazohydrazide“) als gelbe bis gelbbraune, kristallisierte Verbindungen von immer noch großer Zersetzlichkeit isolieren³⁾:

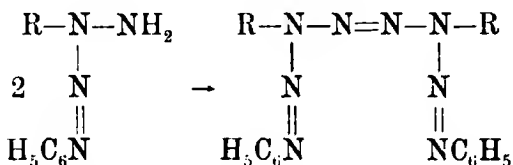
¹⁾ Ber. **26**, 1264 [1893].

²⁾ Browne u. Shetterly, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 783 [1909].

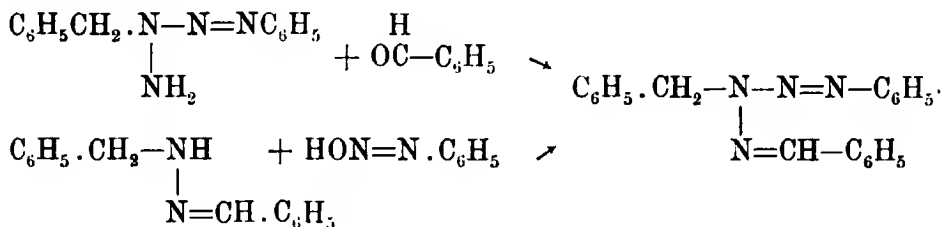
³⁾ Wohl, Ber. **26**, 1587 [1893]. Wohl u. Schiff, Ber. **33**, 2741, vgl. auch Stollé, J. pr. Ch. **66**, 336 [1902].



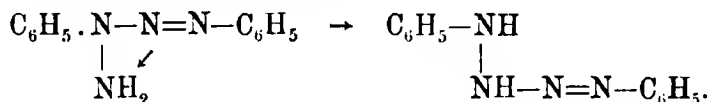
Durch vorsichtige Oxydation lassen sich aus ihnen die längsten der bis jetzt bekannten Stickstoffketten, die der Oktazotriäne („Oktazone“), aufbauen; das sind hellgelbe, an der Grenze der Existenzfähigkeit stehende Körper:



Daß die sog. Diazohydrazide eine primäre Amidogruppe und damit eine verzweigte Kette enthalten, ergibt sich auch daraus, daß sie sich mit Aldehyden kondensieren lassen, und zwar entsteht aus dem Produkt von Diazobenzol und Benzylhydrazin mit Benzaldehyd die gleiche Verbindung, die durch Einwirkung von Diazobenzol auf Benzalbenzylhydrazin gebildet wird:



Die von Wohl und Schiff entdeckten Derivate des Isotetrazens geben bei ihrer Selbstzersetzung die gleichen Zerfallsprodukte, wie sie aus den Tetrazenen entstehen, das Diphenylderivat also Phenylazid und Anilin. Dieser Verlauf läßt sich nur aus einer intermediären Abwanderung der Phenylazogruppe erklären:



Die gleiche Art der Umlagerung wurde oben beim Nitrosophenylhydrazin besprochen, wo die Selbstzersetzung die Produkte der isomeren Form $C_6H_5.NH-N=NOH$, Stickoxydul und Anilin entstehen ließ. Wir werden später bei den Semicarbaziden noch eingehender auf diese Isomerisationen einzugehen haben. Dabei wird sich zeigen, daß die α -Isomeren, die Substitutionsprodukte der Phenylimingruppe, die labilen Formen sind, die die ausgesprochene Neigung zeigen, sich umzulagern.

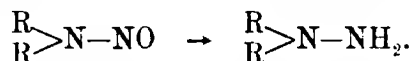
Bei den Untersuchungen von Wohl haben sich ähnliche Beziehungen zwischen der Basizität des gekuppelten Hydrazins und der Beständigkeit des Tetrazens ergeben, wie sie E. Fischer bei seinen

ersten Versuchen vorfand. Basizität erhöht die Beständigkeit, und so erwiesen sich auch die vom Benzylhydrazin aus gewonnenen Verbindungen als wesentlich beständiger wie die Abkömmlinge des Phenylhydrazins. Die gleiche Gesetzmäßigkeit, die für weitere Forschungen auf dem Gebiet der Stickstoffketten von großer Bedeutung sein wird, trifft man auch bei den symmetrischen tetrasubstituierten Tetrazenen.

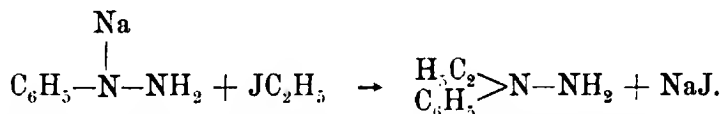
(Systematisches siehe Tabelle IV auf S. 33.)

5. Die sekundären asymmetrischen Hydrazine.

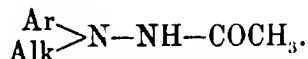
Man kann durch sukzessive Alkylierung zwei Alkylgruppen in eine Amidogruppe des Hydrazins legen. Diese Möglichkeit hat aber nur theoretische Bedeutung. Sie wird praktisch bei weitem übertroffen durch die in allen Reihen anwendbare älteste Methode von Emil Fischer, nach der die leicht zugänglichen Nitrosamine sekundärer Basen mit Zinkstaub und Essigsäure bei niedriger Temperatur reduziert werden.



Für die Darstellung der Alkyl-Arylhydrazine kommt außerdem noch die Umsetzung von Natrium-phenylhydrazin mit Halogenalkylen in Betracht:



Auch lassen sie sich bequem in der Weise gewinnen, daß man Arylhydrazine acetyliert und die hierbei entstehende symmetrische Acetylverbindung $\text{ArNH}-\text{NHCOCH}_3$ alkyliert, wobei die Alkylgruppe an die gewünschte Stelle gedrängt wird:



Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich die Acetylgruppe dann wieder abspalten¹⁾.

Als Bildungsweise wäre noch die Einwirkung von Zinkalkylen auf Diazoniumsalze zu erwähnen²⁾. Dabei entsteht neben anderen Körpern auch asymmetrisches Alkylphenylhydrazin. Der Vorgang ist wenig durchsichtig. Jedenfalls addiert sich die organische Metallverbindung erst an die Diazogruppe, hierauf findet Hydrierung statt.

In dieser Klasse von Hydrazinen ist die Hydrazogruppe, die für manche Reaktionen der primären Hydrazine charakteristisch war, ver-

¹⁾ Widman, Ber. 26, 945; Ref. 816 [1893].

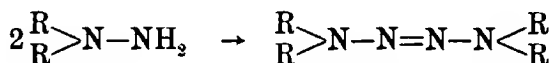
²⁾ Bamberger u. Tichvinsky, Ber. 35, 4188 [1902].

Tabelle IV.
Diazohydrazide und Oktazone.

Verbindung	Bildungsweise	Schmelzpunkt u. Beschreibung	Literatur
1-4-Phenyläthyltetrazen $C_6H_5 \cdot N=N-NH-NHC_6H_5$	Aethylhydrazin u. Diazobenzol	Sehr zersetzliches, hellgelbes Öl	E. Fischer, Ann. 199, 306 [1879]
1-3-Diphenyltetrazen (Diazobenzol- α -phenylhydrazid) $C_6H_5 \cdot N=N-N-C_6H_5$ NH_2	Aus Phenylhydrazin und Diazoniumacetat	Dunkelgelbe Tafeln vom Schmp. 70–73° u. Z.	Wohl u. Schiff, Ber. 33, 2749 [1900]
1-Phenyl-3-Benzyltetrazen $C_6H_5 \cdot N=N-N-CH_2-C_6H_5$ NH_2	Aus Benzylhydrazin und Diazobenzol	Farblose Blättchen vom Schmp. 46–48° u. Z.	Dieselben, S. 2755
Tetraphenylkoltazotriën $C_6H_5-N=N-N-C_6H_5$ N N $H_3C_6-N=N-N-C_6H_5$	Durch Oxydation des Tetrazens mit Permanganat	Schwefelgelbe Kristalle (nicht rein)	Dieselben, S. 2749
1-8-p-Ditolyl-3-6-diphenylkoltazotriën	[Ebenso]	Schmp. 64–67° u. Z.	Dieselben, S. 2751

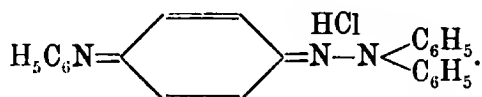
schwunden, alle Reaktionen spielen sich an der freien Amidogruppe ab. Sie wird ziemlich leicht von Oxydationsmitteln angegriffen; die sekundären Hydrazine der aliphatischen Reihe reduzieren ammoniakalische Silberlösung direkt, Fehling aber erst beim Erwärmen ¹⁾. Die Basizität der Dialkylhydrazine ist eine bedeutende, hierin, wie in der Wasserlöslichkeit, gleichen sie den primären. Bestimmungen der Affinitätskonstanten sind bisher nicht gemacht worden.

Durch Oxydation gehen alle sekundären asymmetrischen Hydrazine in Tetrazenen über, die hier, weil vollkommen substituiert, ziemlich beständig sind.

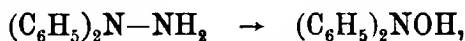


Diese Umwandlung kann als diagnostisches Erkennungsmittel für die ganze Gruppe dienen. Die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs, d. h. die Geschwindigkeit der Oxydation, die hier wohl als Ausdruck für die Affinität der Reaktion zu gelten hat, ist proportional der Basizität des Hydrazins. Diäthylhydrazin wird von Quecksilberoxyd schon in der Kälte momentan angegriffen, Methylphenylhydrazin merklich langsamer, auf Diphenylhydrazin wirkt HgO in der Kälte überhaupt nicht ein. Man wendet deshalb in der aromatischen Reihe besser Eisenchlorid, unterchlorige Säure, Brom oder manchmal besonders vorteilhaft Chinon an.

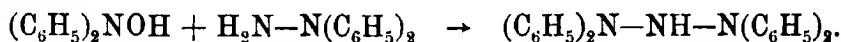
Neben den Tetrazenen treten bei der Oxydation der Diarylhydrazine in saurem Medium intensive Farbstoffe auf. Der violette Farbstoff aus Diphenylhydrazin ist identisch mit dem Chlorhydrat des Chinonanildiphenylhydrazons ²⁾.



Er ist dadurch entstanden, daß Diphenylhydrazin zum Teil auch zu Diphenylhydroxylamin oxydiert wird:



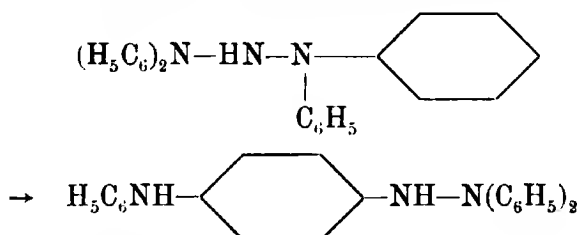
das sich nun sofort mit einem zweiten Molekül Diphenylhydrazin kondensiert:



Dieses Tetraphenyltriazan lagert sich nach Art der Diazoamidokörper um zur Leukobase des chinoiden Farbstoffs:

¹⁾ E. Fischer, Ann. 190, 166 [1877].

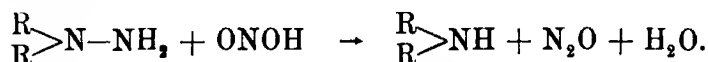
²⁾ Wieland u. Wecker, Ber. 43, 3260 [1910].



die dann zum Farbstoff selbst oxydiert wird.

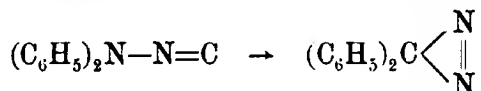
Der gleiche Farbstoff entsteht aus Diphenylhydroxylamin und salzsaurem Diphenylhydrazin¹⁾. Dadurch ist der Mechanismus seiner Entstehung bei jener Reaktion bewiesen.

Durch salpetrige Säure werden die sekundären asymmetrischen Hydrazine in die sekundären Amine zurückverwandelt; daneben entsteht Stickoxydul²⁾:

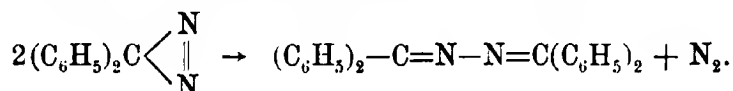


Die primär wohl auftretenden Diazokörper $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \end{array} \text{N}-\text{N}=\text{NOH}$ sind hier in keinem Fall zu fassen oder auch nur nachzuweisen gewesen³⁾.

Mit Chloroform und Alkali reagiert Diphenylhydrazin höchst sonderbar unter Bildung von Benzophenon. Das Isonitril scheint sich dabei zuerst in Diphenyldiazomethan umzulagern:



einen höchst unbeständigen Diazokörper, der nach der in einem späteren Kapitel zu erörternden Reaktionsweise zu zwei Molekülen in Benzophenon, Ketazin und Stickstoff sich umsetzt:



Das Ketazin wird dann durch das Alkali verseift⁴⁾.

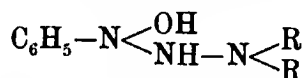
Mit Nitrosobenzol reagieren die sekundären Hydrazine im Prinzip gleich wie die primären (siehe S. 24). Nur kann hier das erste Kondensationsprodukt:

¹⁾ Wieland u. Rosecu, Ber. 45, 494 [1912].

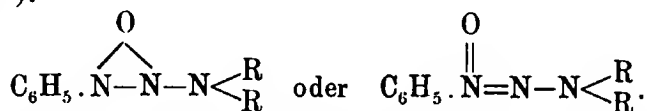
²⁾ E. Fischer, Ann. 190, 158 [1877].

³⁾ Ihr Zerfall erfolgt nicht auf Grund einer Hydrolyse $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \end{array} \text{N}-\text{N}=\text{NOH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \end{array} \text{NH} + \text{HON}-\text{NOH}$, bei der zuerst untersalpetrige Säure auftreten müßte, sondern durch direkte Dissoziation. Untersalpetrige Säure hat sich bei der Reaktion nicht auffinden lassen (nach nicht veröffentlichten Versuchen).

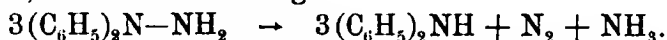
⁴⁾ Staudinger u. Kupfer, Ber. 45, 504 [1912].



nicht zum Diazohydroxylamin oxydiert werden, sondern zum Diazoamidoxyd¹⁾:



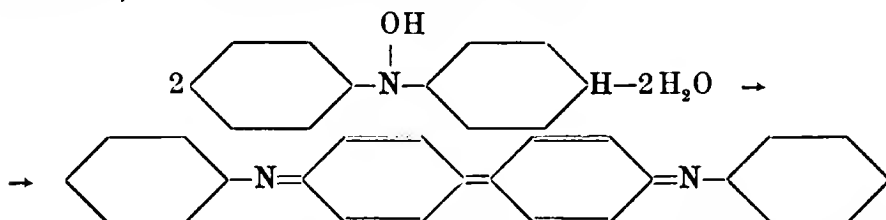
Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzen sich die Diarylhydrazine²⁾ in ähnlicher Weise wie Phenylhydrazin (S. 20 u. 21). Diphenylhydrazin gibt dabei Diphenylamin, Ammoniak und Stickstoff, nach der Gleichung:



Während die bisher behandelten Hydrazinderivate gegenüber Mineralsäuren einen außerordentlich festen Zusammenhalt an der Stickstoffbindung zeigten — Phenylhydrazin wird erst bei 200° durch starke Salzsäure zu p-Phenylendiamin umgelagert — findet sich bei den sekundären asymmetrischen der aromatischen Reihe an jener Stelle schon eine deutliche Schwächung, die sich mit fortschreitender Arylierung immer weiter ausbildet. Diphenylhydrazin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Dieser blaue Farbstoff hat sich als Chinonimmoniumsalz des Diphenylbenzidins erwiesen³⁾. Er ist aus einer Hydrolyse des Hydrazins in Ammoniak und Diphenylhydroxylamin hervorgegangen:



derart, daß das Diphenylhydroxylamin sich in sekundärer Reaktion unter Abspaltung von Wasser leicht zu Diphenyl-diphenochinondiimin kondensiert, dessen Sulfat der Farbstoff darstellt:



Daneben treten durch Umlagerung von Diphenylhydroxylamin p-Oxydiphenylamin und in geringer Menge, aus nicht gespaltenem Diphenylhydrazin hervorgehend, o-Aminodiphenylamin auf. Auch p-Ditolyldiazin spaltet schon bei 0° unter der Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure sehr rasch in reichlicher Menge Ammoniak ab.

¹⁾ Bamberger u. Stiegelmann, Ber. **32**, 3554 [1899].

²⁾ Chattaway u. Aldridge, Chem. Soc. **99**, 404 [1911].

³⁾ Nach einer unveröffentlichten, gemeinsam mit Herrn Carl Müller ausgeführten Untersuchung. Vgl. dazu S. 68, Fußnote.

Tabelle V. Sekundäre Hydrazine und Tetrazene.

a) Aliphatische Reihe.

Verbindung	Darstellung	Siedepunkt ¹⁾	Salze	Literaturangaben
Dimethylhydrazin (CH ₃) ₂ N-NH ₂	Aus Dimethylnitrosamin durch Reduktion	62,5° (717 mm)	Saures u. neutrales Chlorid Chloroplatinat, neutr. Sulfat (Sp. 105°), saures Oxalat	Renouf, Ber. 13, 2171 [1880]
Diäthylhydrazin (C ₂ H ₅) ₂ N-NH ₂	Ebenso	96—99°	Kristallisieren schlecht, Chloroplatinat und Pikrat	E. Fischer, Ann. 199, 311 [1879]
Methyl-butylhydrazin $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---NH}_2$	Durch Reduktion von Methylbutyl-nitramin	50,5—51° (38 mm)	—	Franchimont und van Erp, Rec. 14, 318
N-Amidopiperidin $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---NH}_2$	Aus N-Nitrosopiperidin	146° (728 mm)	Chlorhydrat (162°) Jodmethylat	L. Knorr, Ann. 221, 299 [1883]
Piperazyl(dihydrazin $\text{H}_2\text{N---N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---NH}_2$	Analog	228° (Schmp. 100°)	—	Schmidt u. Wichmann, Ber. 24, 3245 [1891]
Dibenzylhydrazin (C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N-NH ₂	Aus Benzylchlorid und Hydrazinhydrat	Schmp. 65°	Dichlorhydrat (Schmp. 200°)	Busch u. Weiß, Ber. 33, 2703 [1900]
Dicyclohexylhydrazin (C ₆ H ₁₁) ₂ N-NH ₂	Durch Reduktion des Ketazins	—	—	Kishner, Chem. Centr. 1911, II, 362
Hydrazindiesigsäure (HOOCCH ₂) ₂ N-NH ₂	Durch Verseifung v. Triben- zylhydrazinodiacetylhydrazid oder aus Monochloressig- säure u. Hydrazinhydrat	Farblose Nadeln vom Schmp. 166—167° u. Z.	Schwach basisch, reduziert ammoniak. Silberlösung	Curtius u. Hunsong, J. pr. Chem. 83, 271 [1911]

¹⁾ Es ist bemerkenswert, daß die Siedepunkte der sekundären Hydrazine in den Anfangsgliedern tiefer liegen als die der primären.

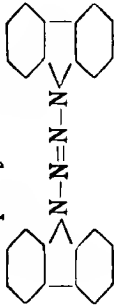
Tetrazene.

Verbindung	Darstellung	Siedepunkt	Salze	Literaturangaben
Tetramethyltetrazen	Oxydation von Dimethylhydrazin	ca. 130°	Pikrat	Renouf, Ber. 13, 2173 [1880]
Tetraäthyltetrazen (C ₂ H ₅) ₂ N=N-N-(C ₂ H ₅) ₂	Ebenso	79° (12 mm)	Chloroplatinat	E. Fischer, Ann. 199, 320 [1879]; Wieland und Fressel, ebenda 392, 139 [1912]
N-Azobiphenylin (Diphenyltetrazen) H ₅ C ₆ N=N-N-C ₆ H ₅	Entsprechend	Schmp. 45°	Chloroplatinat	L. Knorr, Ann. 221, 311 [1883]
Tetraäthyltetrazen (C ₂ H ₅ CH ₂) ₂ N=N-N-(CH ₂ C ₂ H ₅) ₂	Oxydation von Dibenzylhydrazin mit HgO oder Chinon	Schmp. 98—99°	—	Curtius u. Franzen, Ber. 34, 538 [1901]; Wieland u. Fressel, Ann. 392, 144 [1912]

b) Aromatische Reihe.

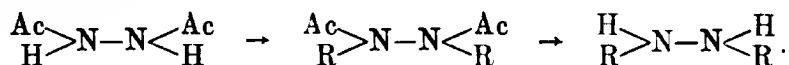
Verbindung	Darstellung	Siedes- u. Schmelzpunkt	Salze	Literaturangaben
Phenylmethylhydrazin H ₅ C ₆ >N-NH ₂ H ₅ C ₆	Durch Reduktion von N-Nitrosomethylanilin	S.P. 131° (35 mm)	Sulfat schwer löslich	E. Fischer, Ann. 236, 199 [1886]; Ber. 8, 1042 [1875]
Phenyläthylhydrazin H ₅ C ₆ >N-NH ₂ H ₅ C ₆	Analog	S.P. 237°	Chlorhydrat	Derselbe, Ann. 199, 325 [1879]; Michaelis, Ber. 30, 2810 [1897]
Phenylbenzylhydrazin H ₅ C ₆ H ₄ C>N-NH ₂ H ₅ C ₆	Analog. oder aus Natriumphenylhydrazin u. Benzylchlorid	S.P. 216—218° (38 mm)	Chlorhydrat. Schmp. 167°	Antrick, Ann. 227, 361 [1885]; Michaelis, ebenda 252, 286 [1889]; Ofner, M. 25, 600 [1904]
Diphenylhydrazin (H ₅ C ₆) ₂ N-NH ₂	Aus dem Nitrosamin	Schmp. 94°, S.P. 220° (40—50 mm)	Chlorhydrat, wird durch Wasser hydrolysiert	E. Fischer, Ann. 190, 174; Stabe, ebenda 258, 244 [1890]
p-Ditolylhydrazin (H ₃ CH ₄ C ₆) ₂ N-NH ₂	Analog	Schmp. 93°	—	Wieland, Ber. 41, 3500 [1908]
α-Phenylhydrazinocessigsäure C ₆ H ₅ >N-NH ₂ HOOC-CH ₂	Aus dem Ester, der aus dem Nitrosamin dargestellt wird	Schmp. 167°	Salze wenig charakterist.	Harries, Ber. 28, 1226 [1895]

Tetrazene.

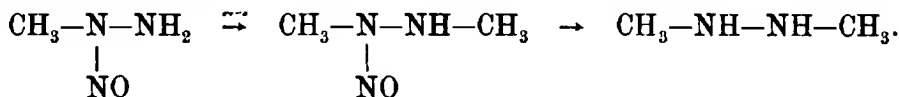
Verbindung	Kristallform und Farbe, Bildungsweise	Schmelzpunkt	Literaturangaben
Dimethyldiphenyltetrazen $\text{CH}_3 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < \text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C}_6 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < \text{C}_6\text{H}_5$	Farblose Blätter, Oxydation des Hydrazins mit Quecksilberoxyd	137°	E. Fischer, Ann. 190, 169 [1877]
Diäthyldiphenyltetrazen $\text{H}_5\text{C}_2 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{H}_5\text{C}_6 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < \text{C}_6\text{H}_5$	Farblose Blätter, ebenso oder mit Permanganat	108° u. Z.	Fischer u. Ehrhard, Ann. 199, 327 [1879]
Dibenzylidiphenyltetrazen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < \text{C}_6\text{H}_5$	Farblose Rhomboeder, mit Chinon	145° u. Z.	Mc. Pherson, Am. Chem. Soc. 22, 377 [1899]
Tetraphenyltetrazen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ > } \text{N}=\text{N}=\text{N} < (\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Farblos, Lösungen hellgelb, mit Hypochlorit oder FeCl_3	123° u. Z.	E. Fischer, Ann. 190, 183 [1877]
Tetra-β-naphthyltetrazen	Dunkelgelbe Kristalle, mit Permanganat	147° u. Z.	Wieland u. Süßer, Ann. 392, 131 [1912]
Di-biphenyltetrazen 	Gelblichgrüne Täfelchen, mit Hypochlorit	216° u. Z.	Wieland u. Fressel, ebenda S. 185

6. Die sekundären symmetrischen Hydrazine (Hydrazokörper).

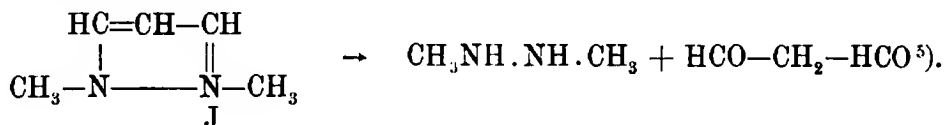
Da bei der Einführung von Alkylgruppen in das Hydrazin, wenigstens in der aliphatischen Reihe, eine symmetrische Verteilung nicht stattfindet, kommen für die Synthesen dieser Basen nur indirekte Methoden in Betracht. Sie bestehen darin, daß man die beiden Amidogruppen durch Acylreste belegt und dann die beiden freibleibenden Wasserstoffatome mit Hilfe von Halogenalkyl oder Dialkylsulfat durch Alkyl ersetzt. Die beiden Acylgruppen werden zum Schluß durch Verseifung wieder herausgenommen:



So hat Harries¹⁾ aus Diformylhydrazin durch Umsetzung des Bleisalzes mit Jodäthyl und Jodmethyl symmetrisches Diäthyl- und Dimethylhydrazin — beide nicht in reinem Zustand — erhalten. Thiele verwendet Dimethylsulfat und spaltet die Acylgruppen mit starker Salzsäure ab²⁾. Auch die Nitroso-alkylhydrazine lassen sich so symmetrisch alkylieren und geben nach Abspaltung der Nitrosogruppe Hydrazoparaffine³⁾:



Hydrazomethan ist schon vor Thiele von Knorr aus 1-Methylpyrazoljodmethylat durch Erhitzen mit Kalilauge in reinem Zustand gewonnen worden⁴⁾:



Diese Reaktion, die allgemeine Bedeutung hat, erinnert an die Hofmannsche Methode der Aufspaltung cyclischer Basen. Bei den Antipyrinen geht sie in etwas anderer Weise⁶⁾, ohne daß ein quartäres Salz erforderlich wäre, vor sich:

¹⁾ Ber. **27**, 2276 [1894]; H. u. Klamt, Ber. **28**, 503 [1895]; siehe auch Harries u. Hagg, Ber. **31**, 63 [1898].

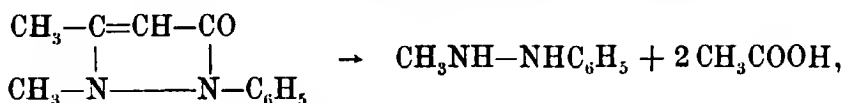
²⁾ Ber. **42**, 2576 [1909].

³⁾ Thiele, Ann. **376**, 242 [1910].

⁴⁾ Knorr u. Köhler, Ber. **39**, 3257 [1906]; Knorr u. Weidel, Ber. **42**, 3523 [1909].

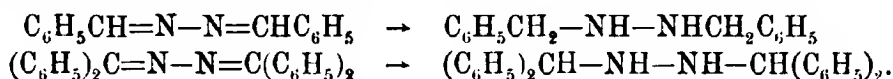
⁵⁾ Vom stickstofffreien Teil wurden nur Bruchstücke isoliert.

⁶⁾ Knorr, Ber. **39**, 3265 [1906].



gibt aber die gleichen Endprodukte. Die gemischten Hydrazoverbindungen sind an sich bequemer durch direkte Alkylierung von Phenylhydrazin darzustellen¹⁾, da ja die primären Arylhydrazine vorwiegend mit der stärker basischen Amidogruppe reagieren. Jedoch ist eine vollständige Reinigung mit großen Schwierigkeiten verbunden, so daß es nach Tafel²⁾ auch hier empfehlenswert ist, die Acylderivate zu alkylieren und dann die Säurereste durch Verseifung wegzunehmen.

Durch Reduktion von Azinen mit Hilfe von Natriumamalgam oder mit Kathodenwasserstoff sind in einzelnen Fällen auch Hydrazokörper darstellbar. So liefert Benzalazin Dibenzylhydrazin³⁾ (Hydrazotoluol), Benzophenon-Ketazin: Hydrazodiphenylmethan⁴⁾:



Hydrazotriphenylmethan⁵⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ entsteht aus Triphenylchlormethan und Hydrazinhydrat.

Die aliphatischen Hydrazokohlenwasserstoffe sind in ihren physikalischen Eigenschaften den asymmetrischen Isomeren ziemlich ähnlich. Es sind stark basische, hygroskopische Flüssigkeiten, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die Siedepunkte liegen wesentlich höher als in der isomeren Reihe. Gegen Oxydationsmittel sind die Hydrazoverbindungen in ganz verschiedenem Maße empfindlich. Manche, wie Phenyl-methylhydrazin oxydieren sich schon durch den Luftsauerstoff ziemlich rasch⁶⁾, während wieder andere, wie Hydrazotriphenylmethan (und die im III. Abschnitt zu besprechenden Diacylhydrazine) erst von starken Oxydationsmitteln angegriffen werden. Die einfachen Di-alkylhydrazine färben sich beim Stehen an der Luft gelblich und reduzieren Fehlingsche Lösung schon bei gelindem Erwärmen kräftig. Soweit sich die Verhältnisse übersehen lassen, scheint auch hier in der aliphatischen Reihe die Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Hydrazine oxydiert werden, ihrer Basizität proportional zu sein.

Die Oxydationsprodukte sind in der ersten Phase stets die Azokörper:



¹⁾ E. Fischer u. Ehrhard, Ann. **199**, 325 [1879].

²⁾ Ber. **18**, 1739 [1885].

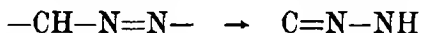
³⁾ Curtius, J. pr. Chem. **62**, 93 [1900]; Thiele, Ann. **376**, 261 [1910].

⁴⁾ Darapsky, J. pr. Chem. **67**, 124 [1903].

⁵⁾ Wieland, Ber. **42**, 3020 [1909].

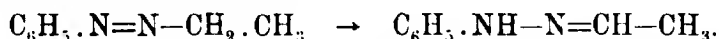
⁶⁾ Knorr u. Weidel, Ber. **42**, 3524 [1909].

Deren Beständigkeit hängt aber wieder ganz außerordentlich vom Charakter der Substituenten ab, derart, daß in der aliphatischen und gemischt aromatischen Reihe fast alle Schattierungen sich vorfinden zwischen Azoverbindungen, die nahezu die Festigkeit des Azobenzols besitzen und solchen, die, wie Azotriphenylmethan, überhaupt nicht existenzfähig sind. Die Existenz der aliphatischen Azokörper ist von zwei Gefahren bedroht, einmal von der Umlagerung zu Hydrazonen:

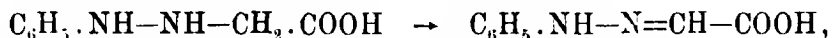


und dann von dem Zerfall in Stickstoff und die Radikale R, die sich meist polymerisieren: $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R} \rightarrow \text{N}_2 + \text{R}-\text{R}$.

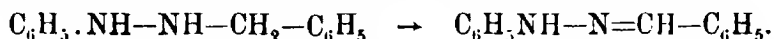
Von der Isomerie zwischen Azokörpern und Hydrazonen wird in einem besonderen Kapitel die Rede sein. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß bei den Kohlenwasserstoffen fast stets die Hydrazonform die begünstigte ist, die entweder von selbst oder katalytisch beschleunigt aus der Azoform entsteht. Das älteste Beispiel bildet das Phenylazoäthan, das durch Säuren oder Alkalien zu Acetaldehydphenylhydrazon umgelagert wird¹⁾:



In vielen Fällen entsteht das Hydrazon als scheinbar direktes Oxydationsprodukt der Hydrazoverbindung, so aus Phenylhydrazinoglyoxylsäure Glyoxylsäurephenylhydrazon²⁾:



aus Benzylphenylhydrazin Benzalphenylhydrazon:



Höchst wahrscheinlich entsteht aber auch in diesen Fällen zunächst der sehr labile Azokörper. Er hat sich im zweiten der angeführten Beispiele unter bestimmten Bedingungen isolieren lassen³⁾.

Ueber die Abhängigkeit der Dissoziationsspannung des Azostickstoffs von der Natur des Substituenten läßt sich vorläufig noch nichts Definitives aussagen, da noch nicht genügend viel Beobachtungsmaterial vorliegt. Von Azoparaffinen kennt man nur das Azomethan, eine sehr stabile Verbindung, die erst über 300° in Stickstoff und Aethan zerfällt. Wenn wir von der nur durch Katalysatoren bewirkten Umlagerung absehen, so nähern sich also die Azoparaffine einigermaßen den Azobenzolen hinsichtlich der Haftfestigkeit der Azogruppe⁴⁾. Diese Aehnlich-

¹⁾ E. Fischer, Ber. **29**, 793 [1896]; Bamberger, Ber. **36**, 56 [1903].

²⁾ Elbers, Ann. **227**, 354 [1885].

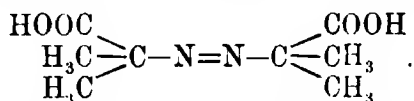
³⁾ Thiele, Ann. **376**, 267 [1910].

⁴⁾ Man gewinnt den Eindruck, daß die Beständigkeit des Azomethans nur auf kinetische Momente zurückzuführen, durch die Affinitätsverhältnisse aber nicht begründet ist. Es läßt sich vermuten, daß die Affinität — im thermodynamischen Sinn —

keit kommt auch zum Ausdruck in den Eigenschaften der gemischten Azokörper, der Phenylazoparaffine, die ziemlich stabil sind, und auch noch beim ω -Azotoluol $C_6H_5 \cdot CH_2 - N = N - CH_2 \cdot C_6H_5$. Dagegen setzt die Einführung weiterer Phenylgruppen in die Seitenkette die Festigkeit des Azostickstoffs so weit herab, daß ω -Azodiphenyl- und -triphenylmethan bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht mehr existieren können. Sie zerfallen spontan in Stickstoff und Tetraphenyläthan bzw. Triphenylmethyl. Auf der anderen Seite sind die Säurederivate des Diimins ziemlich beständige Verbindungen (siehe diese), ohne daß sie freilich an Fertigkeit dem Azobenzol nahe kämen, das erst im glühenden Rohr eine langsame Zersetzung in Diphenyl und Stickstoff erleidet.

Durch Reduktion gehen die Azokörper leicht wieder in die Hydrazobasen zurück.

Bezüglich der Färbung der Azoverbindungen ist zu sagen, daß die $-N=N-$ Gruppe für sich nur ein außerordentlich schwaches Chromophor ist. Die Azoparaffine (d. h. Azomethan) und sogar das ω -Azotoluol sind farblos; ebenso die dem ersten Typus angehörende Azoisobuttersäure¹⁾:



Eine kräftige Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums kommt erst zustande, wenn ungesättigte — zum mindesten eine — Gruppen (C_6H_5 , COC_6H_5 , $CONH_2$ u. dgl.) direkt am Stickstoff stehen. Die Azogruppe zeigt daher optisch eine gewisse Aehnlichkeit mit der Nitrogruppe, bei der freilich die farbvertiefende Wirkung erheblich schwächer ist. Ringbildung steigert in manchen Fällen die Absorption. Diazomethan

$H_2C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ || \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$ ist gelb, Tetrazin $HC \begin{smallmatrix} \diagup N=N \\ \diagdown N-N \end{smallmatrix} CH$ sogar violett. In anderen

Ringen, wie beim Stickstoffwasserstoff, beim Tetrazol und ähnlichen, übt die Azogruppe keine Wirkung auf die Farbe aus.

Eine eingehende Untersuchung über die Absorptionsspektren der verschiedenartigen Azokörper verdanken wir einer neueren Arbeit von Hantzsch²⁾.

Von weiteren Reaktionen der sekundären symmetrischen Hydrazine ist die der Einwirkung von salpetriger Säure zu erwähnen³⁾. Hierbei

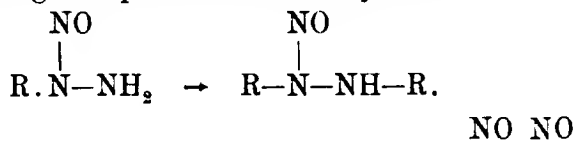
der Zerfallsreaktion $H_3C - N = N - CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$ die der anderen Azokörper übertrifft, so daß wohl nach dieser Betrachtungsweise die Stabilität der einzelnen Glieder in der Reihe Azoparaffine — gemischte Azoverbindungen — Azobenzol ihren Ausdruck finden würde.

¹⁾ Thiele u. Heuser, Ann. **290**, 6 [1896].

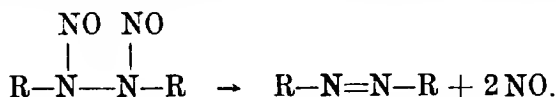
²⁾ Hantzsch u. Lifschütz, Ber. **45**, 3016 [1912].

³⁾ Thiele, Ann. **376**, 242, 257 [1909].

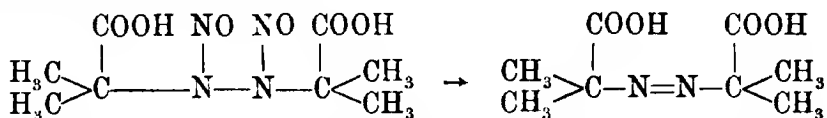
werden je nach der Menge des angewandten Nitrits eine oder beide Imingruppen nitrosiert. Die hellgelben Mononitrosoderivate entstehen auch durch Alkylierung der primären Nitrosohydrazine:



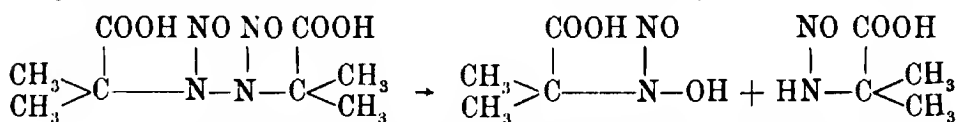
Interessanter sind die Dinitrosohydrazine $\text{RN}(\text{NO})\text{N}(\text{NO})\text{R}$ wegen ihres leichten Zerfalls in Stickoxyd und Azokohlenwasserstoff:



Das sehr unbeständige Dinitroso-hydrazomethan zerfällt schon in der Kälte nach und nach in dieser Richtung. Die erste Beobachtung dieser Reaktion ist von Baeyer¹⁾ beim Hydrazobenzol gemacht worden; später wurde sie auch in der aliphatischen Reihe bei der Hydrazoisobuttersäure angetroffen²⁾:



Dinitroso-hydrazoisobuttersäure erfährt durch die Salze schwacher Säuren eine eigenartige Hydrolyse des Hydrazinsystems, bei der Isonitramin- (d. h. Nitrosohydroxylamino-)isobuttersäure, Oxyisobuttersäure und Stickstoff auftreten³⁾:



Das zweite Spaltstück, eine Diazoverbindung, zerfällt in Oxyisobuttersäure und Stickstoff. (Tabelle VI siehe S. 45—47.)

7. Die aromatischen Hydrazoverbindungen.

Während für die Synthese des Phenylhydrazins vom Hydrazin aus die direkte Arylierung eine gewisse, wenn auch nur theoretische Bedeutung besitzt, fehlt es für die Einführung zweier Benzolkerne auf diesem Wege an jeder Möglichkeit. Die symmetrischen Diarylhydrazine oder Hydrazobenzole können nur durch Aufbau aus den Aminen erhalten werden, und zwar auf einem prinzipiell ähnlichen Weg, wie er vom Anilin

¹⁾ Ber. 2, 683 [1869].

²⁾ Thiele u. Heuser, a. a. O.

³⁾ Gomberg, Ann. 300, 60 [1898].

Tabelle VI.

Name und Formel	Darstellung	Siede- bzw. Schmelzpunkt	Salze und Reaktionen	Literaturnachweis
Hydrazomethan $\text{CH}_3\text{—NH—NH—CH}_3$	Aus Methylpyrazoljod- methylat; durch Verseifung von Dimethyl-diformyl- hydrazin	81° (747 mm)	Pikrat (147°), Sulfat, Bis-chlorhydrat (168° u. Z.), Oxalat	Knorr u. Köhler, Ber. 89 , 3259 [1906]; Thiele, Ber. 42 , 2577 [1909]
Hydrazoäthan $\text{H}_3\text{C}_2\text{NH—NHC}_2\text{H}_5$	Aus Äthylpyrazol- jodäthylat	110°	Chlorhydrat (160° u. Z.) (nach Harries); Bis-phenylharnstoff, Schmp. 243,5° Chlorhydrat	Knorr u. Preußner, Dissert. Jena 1909, S. 27; Harries, Ber. 27 , 2279 [1894]
Hydrazoisobuttersäure $\text{HOOC—CH}_3\text{—NH—NH—C(CH}_3\text{)}_2\text{—COOH}$	Aus dem Nitril, das aus Aceton, Cyankalium und Hydrazin gewonnen wird	Schmp. 223—224°		Thiele u. Heuser, Ann. 290 , 25 [1896]
Symm. Methylbenzyl- hydrazin $\text{CH}_3\text{—NH—NHC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$	Aus Methylhydrazin über die Nitrosoverbindung durch Benzilylierung	Base nicht isoliert	Bis-chlorhydrat, farblose Nadeln vom Schmp. 140° u. Z.	Thiele, Ann. 376 , 265 [1910]
Dibenzylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{·CH}_2\text{—NH—NH—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	Durch Reduktion von Benzalazin	Schmp. 47°	Chlorhydrat, Schmp. ca. 225°	Curtius, J. pr. Chem. 62 , 92 [1900]; Thiele, a. a. O. S. 261
Hydrazodiphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{·CH—NH—NH—CH(C}_6\text{H}_5)_2$	Durch Reduktion von Benzophenonketazin	Schmp. ca. 133°	Chlorhydrat (Schmp. 205° u. Z.)	Darapsky, J. pr. Chem. 67 , 180 [1903]

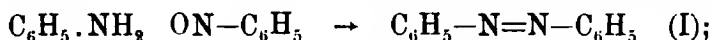
(Fortsetzung S. 46).

Fortsetzung von Tabelle VI.

Name und Formel	Darstellung	Siede- bzw. Schmelzpunkt	Salze und Reaktionen	Literaturnachweis
Hydrazotriphenylmethan (C ₆ H ₅) ₃ C-NH-NH-C ₆ H ₅	Aus Triphenylchlormethan und Hydrazinhydrat	Schmp. 269°	Chlorhydrat	Wieland, Ber. 42, 3022 [1909]
Symm. Methylphenylhydrazin CH ₃ -NH-NH-C ₆ H ₅	Durch Methylierung von Dibenzoylphenylhydrazin und Verseifung; aus Anilin und Kali	Siedep. 200–201° (331 mm)	Sulfat, Chlorhydrat (160 bis 161°), saures Oxalat	Tafel, Ber. 18, 1741 [1885]; Knorr, Ber. 39, 3265 [1906]
Symm. Äthylphenylhydrazin H ₅ C ₂ -NH-NH-C ₆ H ₅	Aus Phenylhydrazin und Bromäthyl, aus Phenylpyrazoljodäthylat	Siedep. 237–240°	Dieselben	E. Fischer u. Ehrhard, Ann. 109, 330 [1879]; Knorr, Ber. 39, 3266 [1906]; 42, 3528 [1909]
Symm. Benzylphenylhydrazin C ₆ H ₅ ·CH ₂ -NH-NH-C ₆ H ₅	Durch Reduktion von Benzaldehydphenylhydräzon	Schmp. 35°, Siedep. ca. 290° u. Z.	Chlorhydrat, Schmp. 205° O.	Schlenk, J. pr. Chem. 78, 51 [1908]
Phenylhydrazinöthylalkohol C ₆ H ₅ -NH-NH-CH ₂ -CH ₂ OH	Aus Äthylendioxyd und Phenylhydrazin	Siedep. 180–187° (10 mm)	—	Reithner, M. 15, 669 [1894]
3-Phenylhydrazinoessigsäure C ₆ H ₅ -NH-NH-CH ₂ -COOH	Durch Reduktion von Glyoxylsäurephenylhydräzon	Schmp. 159°	Leicht oxydabel zum Phenylhydrazon	Elbers, Ann. 227, 353 [1885]; v. Pechmann, ebenda 262, 289 [1891]
Hydrazobenzol C ₆ H ₅ -NH-NH-C ₆ H ₅	Reduktion von Azoxy- u. Azobenzol	Schmp. 128°	Chlorhydrat; wird durch Säure leicht umgelagert	A. W. Hofmann, Jahrb. 1863 424

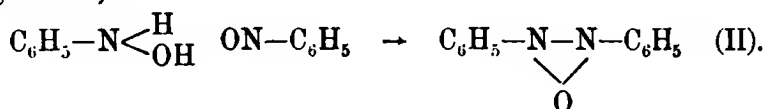
Name	Eigenschaften	Reaktionen	Literarnachweis
Azomethan $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$	Farbloses Gas, Siedep. $1,5^\circ$	Zerfällt bei hoher Temp. in N_2 u. Aethan, daneben in Aethylen, Methan u. Wasserstoff. Durch Säuren in Formaldehyd und Methylhydrazin	Thiele, Ber. 42 , 2578 [1909]
Aethylazokaliumsulfit (Diazöthansulfos. Kali) $\text{H}_3\text{C}_2\text{-N=NSO}_3\text{K}$	Darstellung: Durch Erwärmen von Kaliumpyrosulfat mit Aethylhydrazin entsteht die Hydrazoverb., die mit HgO oxydiert wird Farblose Blättchen oder Nadeln	Verpufft beim Erhitzen; beim Kochen mit Säure Zersetzung in Stickstoff, Hydrazin u. schweflige Säure	E. Fischer, Ann. 190 , 300 [1879]
Azoisobuttersäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{COOH} \\ \quad \\ \text{C-N=N-C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Nur als Alkalisalz beständig. Das Kalisalz ist schwach gelb und schmilzt bei ca. 250° u. Z.	Zerfällt spontan in CO_2 , Aceton u. Hydrazinoisobuttersäure	Thiele u. Heuser, Ann. 290 , 37 [1906]
Azoisobuttersäurenitril $\begin{array}{c} \text{CN} \quad \text{CN} \\ \quad \\ \text{C-N=N-C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Farblose Nadeln vom Schmp. $105-106^\circ$ u. Z.	Zerfällt in Stickstoff u. Tetramethylbernsteinsäurenitril	Dieselben S. 30
ω -Azotoluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N=N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	Farblose Blättchen, Schmp. $31,5^\circ$	Zerfall in Dibenzyl u. N_2 . Durch Säure Umlagerung ins Hydrazon	Thiele, Ann. 376 , 265 [1910]
Phenylazomethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-CH}_3$	Gelbes Öl vom Siedep. ca. 150°	Beständig	Tafel, Ber. 18 , 1742 [1885]
Phenylazöthän $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-CH}_2\text{-CH}_3$	Hellgelbes Öl vom Siedep. $64-70^\circ$ ($10-12$ mm); $175-185^\circ$ (720 mm)	Wird durch Alkalien u. Säuren zum Acetaldehydphenylhydrazon isomerisiert	Fischer u. Ehrhard, Ann. 199 , 328 [1879]; Ber. 29 , 794 [1906]
Phenylazophenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	Gelbes Öl	Rasche Umlagerung in Benzalphenylhydrazon	Thiele, Ann. 376 , 267 [1910]
Azobenzol $\text{H}_3\text{C}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	Orangerote Prismen	Ohne Zersetzung bei 205° destillierbar	Mitscherlich, Ann. 12 , 311 [1834]

über das Diazobenzol zum Phenylhydrazin führt. Anstatt mit der salpetrigen Säure wird Anilin mit Nitrosobenzol kondensiert¹⁾:



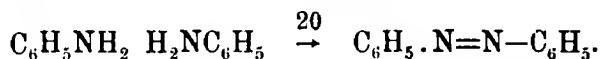
das so gebildete Azobenzol wird, wie dort, reduziert.

Wie mit Anilin kondensiert sich Nitrosobenzol auch mit Phenylhydroxylamin²⁾:

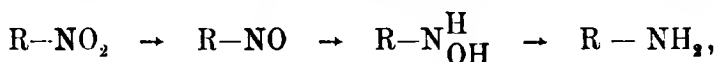


Es entsteht Azoxybenzol, das direkt zu Hydrazobenzol reduziert werden kann.

Zu einem gleichartigen Resultat gelangt man durch direkte Oxydation des Anilins mit Hilfe von Permanganat:



Das große Bestreben der angeführten einfachen aromatischen Stickstoffkörper, sich am Stickstoff zu paaren, kommt auch der präparativen Darstellung der Azo- bzw. Hydrazokörper zu gute. Von den Nitrobenzolen, den Ausgangsstoffen für die meisten aromatischen Stickstoffverbindungen, kommt man unter bestimmten Verhältnissen in einer Operation in die gepaarte Reihe. Man gewinnt dabei je nach der Art des Reduktionsmittels Azoxybenzol, Azobenzol oder Hydrazobenzol. Dieser Reduktionsverlauf gelingt am besten in alkalischer Lösung, bei Anwendung von Natriummethylat, Natriumamalgam, Alkalistannit, aber auch mit Zinkstaub und Eisessig, während in mineralaurer Lösung die Strecke bis zum Amin $\text{R}-\text{NO}_2 \rightarrow \text{R}-\text{NH}_2$ ohne Unterbrechung durchlaufen wird. Damit die Paarung am Stickstoff zustande komme, muß also der Gang der direkten Reduktion, der die folgenden Hauptphasen enthält:



unterbrochen werden, und zwar offenbar durch eine Kondensation zwischen den einzelnen Bestandteilen des Reaktionschemas nach I oder II. Dies ist nur möglich, wenn die Geschwindigkeit der zur Stickstoffkondensation führenden Konkurrenzreaktion größer ist, als die der weitergehenden Hydrierung. Nitrosobenzol muß also rascher Phenylhydroxylamin oder Anilin aufnehmen, als Wasserstoff.

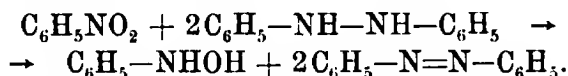
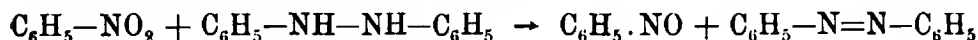
Haber hat den Verlauf der (elektrolytischen) Nitrobenzolreduktion

¹⁾ Baeyer, Ber. 7, 1639 [1874]; Bamberger, Ber. 29, 102 [1896].

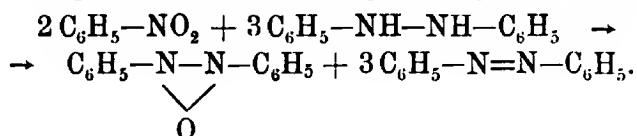
²⁾ Bamberger, Ber. 30, 2278 [1897].

— teils auf Grund älterer Versuche, namentlich von Elbs¹⁾, Gattermann und Loeb, teils auf Grund eigener — in dem bekannten, nach ihm benannten Schema zum Ausdruck gebracht²⁾. Es umfaßt als Grundstock die schon berührten Reaktionen und Zwischenprodukte.

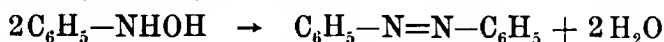
An neuen Reaktionen hat Haber die Wechselwirkung zwischen Hydrazobenzol und Nitrobenzol dem Gesamtverlauf einverleibt³⁾ und damit eine Erklärung gebracht für die begünstigte Stellung des Azobenzols unter den Reduktionsprodukten. Azobenzol ist demnach, wenigstens bei der kathodischen Reduktion, nicht das Produkt der partiellen Reduktion von Azoxybenzol — Azoxybenzol wird vielmehr direkt zu Hydrazobenzol reduziert —, sondern entsteht durch Oxydation dieses letzten Reduktionsgliedes durch Nitrobenzol:



Da Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, die nach diesen Gleichungen neben Azobenzol gebildet werden, sich wieder zu Azoxybenzol vereinigen, so ergibt sich als Summengleichung die folgende



Daneben wird aber auch die von Bamberger aufgefundene Anhydrierung des Phenylhydroxylamins⁴⁾



eine Rolle spielen⁵⁾. In das untenstehende Schema ist sie aufgenommen. Sie dürfte mit als Erklärung dienen für die von W. Loeb⁶⁾ beobachtete Tatsache, daß bei der Reduktion von Gemischen von Nitrokörpern gemischte Azokörper auftreten. Da indessen jene Reaktion des Phenylhydroxylamins ziemlich langsam verläuft, so wird man in dem Auftreten der gemischten Azokörper doch ein Anzeichen dafür erblicken müssen, daß bei bestimmten Typen und unter bestimmten Bedingungen die Reduktion des Azoxykörpers bei der Azoverbindung zum Stehen kommt⁷⁾, daß also von den beiden Reaktionen

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 108, 113 [1898].

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 506 [1897]; 5, 77 [1898].

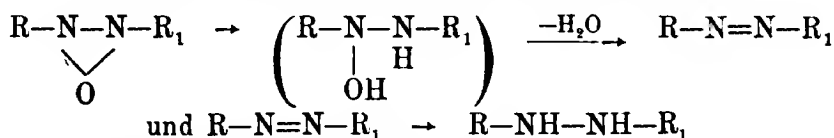
³⁾ Haber u. Schmidt, Physik. Chem. 32, 271 [1900].

⁴⁾ Ber. 33, 272 [1900].

⁵⁾ Vgl. Haber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 484.

⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 456 [1898].

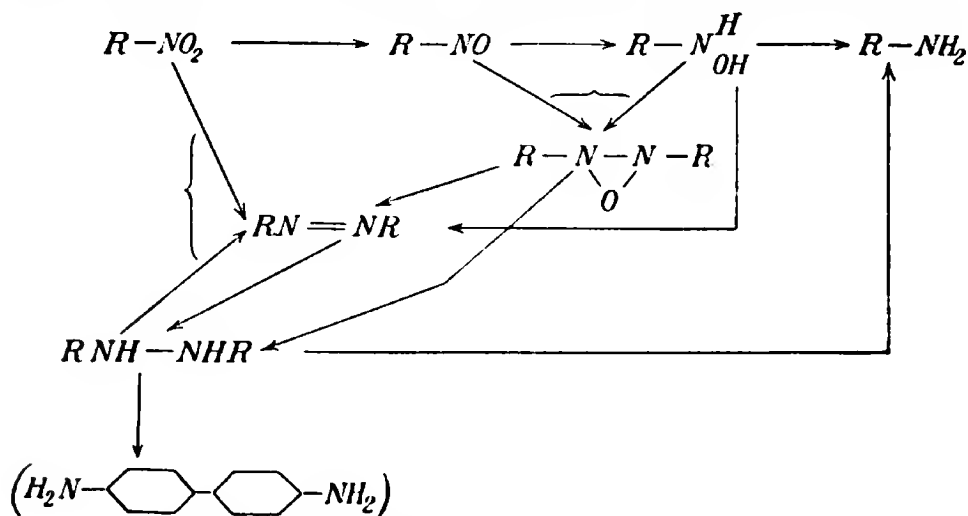
⁷⁾ Vgl. dazu D.R.P. 138496 [1900], in dem diese Reaktion geschützt ist.



die erste die größere Geschwindigkeit besitzt.

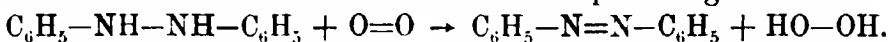
Die Kondensation (II) $\text{R}-\text{NO} + \text{H}_2\text{NR} \rightarrow \text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ kommt nach den Untersuchungen Habers bei ihrer großen Trägheit im Rahmen der Nitrobenzolreduktion nicht in Betracht. Sie geht am schnellsten in essig-saurer Lösung vor sich.

In das nachstehende Schema (nach Haber) sind alle Vorgänge, die der Reduktion der aromatischen Nitrokörper angehören, aufgenommen.



Die aromatischen Hydrazoverbindungen sind nur mehr äußerst schwache Basen, etwa von der Stärke des Diphenylamins. Sie werden von verdünnten wäßrigen Säuren nicht aufgenommen, bilden aber bei Ausschluß von Wasser mit Chlorwasserstoff isolierbare Salze¹⁾. Wegen der gleichzeitig verlaufenden Benzidinumlagerung hat man die Salzbildung erst spät erkannt.

Ein besonderes Charakteristikum der Hydrazobenzole ist ihre bedeutende Oxydierbarkeit. Durch die gelindesten Oxydationsmittel, selbst durch den Luftsauerstoff werden sie in Azokörper übergeführt:



Gegenwart von Alkali beschleunigt diese Autoxydation sehr bedeutend.

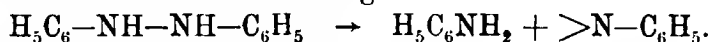
In vielen Fällen, namentlich da, wo die Benzolkerne Substituenten wie OH, NH₂ tragen, ist die Hydrazoverbindung wegen ihrer großen Sauerstoffbegierde nur schwierig isolierbar. Es sind auch Beispiele bekannt, wo Hydrazokörper sich gleich bei ihrer Bildung intermolekular reduktiv umsetzen. Dabei entstehen neben der Azoverbindung durch den abdissoziierenden Wasserstoff zwei Moleküle Amin:

¹⁾ Wieland. Ber. 45, 492, Anm. [1912].



So verhält sich Hydrazobenzol auch beim trockenen Erhitzen; es disproportioniert sich zu Azobenzol und Anilin. Die im Prinzip gleichartige Reaktion des Phenylhydrazins ist oben schon besprochen worden (S. 20). Durch die katalytische Wirkung von Palladiumschwarz tritt die Selbstzersetzung des Hydrazobenzols schon in der Kälte ein.

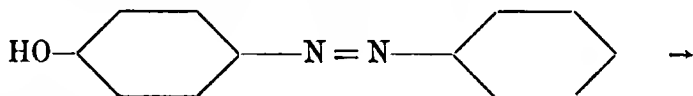
Stieglitz und Curme haben in neuester Zeit¹⁾ diese Reaktion von der kinetischen Seite aus näher studiert. Sie finden dabei die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit übereinstimmend mit den Forderungen einer monomolekularen Reaktion. Ein derartiger Verlauf ergibt sich aus dem Gleichbleiben der Geschwindigkeitskonstante bei geänderter Konzentration. Diese experimentelle Feststellung wird nun dahin gedeutet, daß je ein Molekül Hydrazobenzol mit meßbarer (d. h. der gemessenen) Geschwindigkeit in Anilin und einen Rest mit einwertigen Stickstoff zerfalle nach der Gleichung



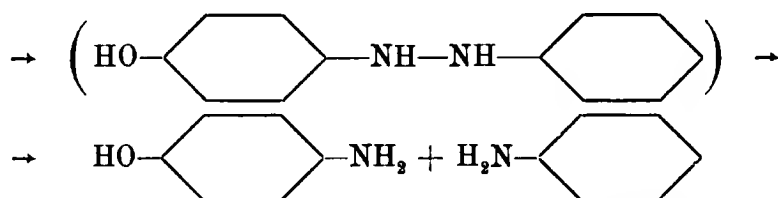
Zwei solcher Reste sollen sich dann mit unmeßbar großer Geschwindigkeit zu Azobenzol vereinigen.

Das Bild einer monomolekularen Reaktion kann aber gerade so gut herauskommen, wenn man annimmt, je ein Molekül Hydrazobenzol dissoziiere bei der Untersuchungstemperatur (140°) meßbar langsam in Azobenzol und 2 Atome Wasserstoff. Diese reduzieren unmeßbar rasch ein zweites Molekül Hydrazobenzol zu Anilin. Diese Interpretation des Vorgangs scheint viel näher liegend, als die durch keinerlei Analogie gestützte der genannten Autoren. Unter diesen Umständen ist es natürlich ausgeschlossen, freien Wasserstoff bei der Reaktion aufzufinden, wie es Stieglitz vom Standpunkt dieser Auffassung für erforderlich hält.

Zeigt so der Wasserstoff in verstärktem Maße gegenüber dem Phenylhydrazin, wohl unter dem Einfluß der beiden aromatischen Kerne, eine große Beweglichkeit, so ist auf der anderen Seite auch der Zusammenhalt der beiden Stickstoffatome kein allzu fester. Dies geht schon aus den eben besprochenen intermolekularen Hydrierungsvorgängen hervor. Man bedient sich der reduktiven Spaltung von Hydrazoverbindungen häufig zu präparativen Zwecken, zur Einführung von Amidogruppen in Phenole oder Amine, also zur Gewinnung von Amidophenolen und Phenylendiaminen. Dies gelingt dadurch, daß man das durch Kuppelung mit Diazobenzol leicht erhältliche Azoderivat des Phenols oder Amins energisch reduziert, z. B.:



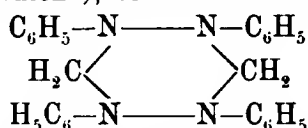
¹⁾ Ber. 46, 911 [1913].



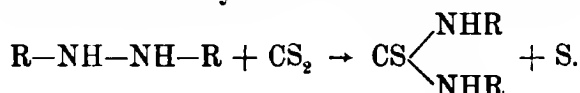
Die Hydrazoverbindung wird hierbei meist gar nicht isoliert.

Mit salpetriger Säure gibt Hydrazobenzol eine Dinitroverbindung, die leicht in Azobenzol und Stickoxyd zerfällt.

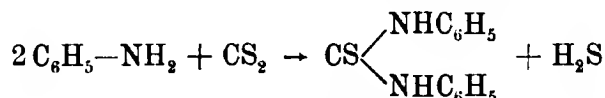
Mit Aldehyden kondensieren sich die aromatischen Hydrazokörper langsam zu Tetrazinderivaten¹⁾, so mit Formaldehyd zu



Mit Schwefelkohlenstoff setzen sie sich in ziemlich glatter Reaktion bei etwa 150° zu Diarylthioharnstoffen und Schwefel um²⁾:

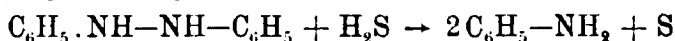


Der Mechanismus dieser Reaktion ist wohl der, daß anfangs in der oben behandelten Art und Weise in geringem Umfang Anilin (und Azobenzol) gebildet wird, das durch die Thioharnstoffreaktion



den für den Weitergang des Gesamtprozesses nötigen Schwefelwasserstoff herbeischafft.

Der Schwefelwasserstoff ist aber offenbar der Katalysator der Reaktion, da er jeweils Hydrazobenzol reduziert:



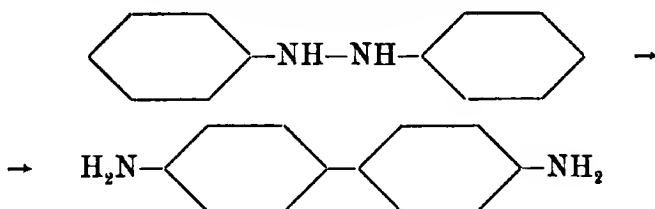
und dann bei der Umsetzung des entstandenen Anilins mit Schwefelkohlenstoff immer wieder neu entsteht.

8. Die Umlagerungen der Hydrazobenzole.

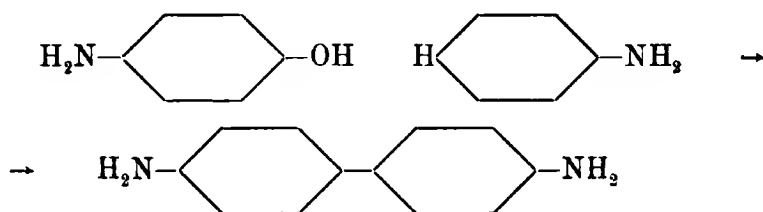
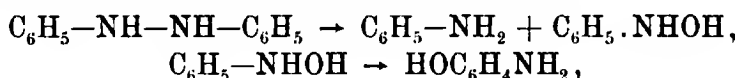
Die interessantesten und wichtigsten Reaktionen der aromatischen Hydrazoverbindungen sind ihre Umlagerungen, von denen die zum Benzidin die bekannteste ist. Das di-sekundäre Hydrazobenzol isomerisiert sich bei Gegenwart von Mineralsäuren (oder auch von Essigsäure, in einzelnen Fällen beim Erhitzen für sich) mit großer Geschwindigkeit schon in der Kälte zu der di-primären Base Benzidin (p-Diamido-diphenyl):

¹⁾ Bischoff, Ber. **31**, 3250 [1898]; Rassow, J. pr. Chem. **64**, 138, 164 [1901] u. a.

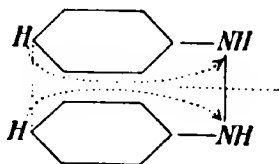
²⁾ P. Jacobson u. Hugershoff, Ber. **36**, 3842 [1903].



Die katalytische Wirkung der Säure scheint keine Funktion der Wasserstoff-Ionen zu sein, da die Umlagerung auch in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. mit trockenem Chlorwasserstoff vor sich geht, sogar bei Ausschluß von Wasser stärker beschleunigt wird¹⁾. Ob die Salze des Hydrazobenzols dabei eine Rolle spielen, und welche, weiß man nicht. Auch von der rein chemischen Seite her fehlt uns noch jeder Einblick in das Wesen der Reaktion. Man könnte sich a priori den Verlauf so denken, daß an der Stickstoffbindung Hydrolyse eintrete zu Anilin und Phenylhydroxylamin. Dieses würde zu p-Amidophenol umgelagert und kondensierte sich mit dem Anilin in p-Stellung:



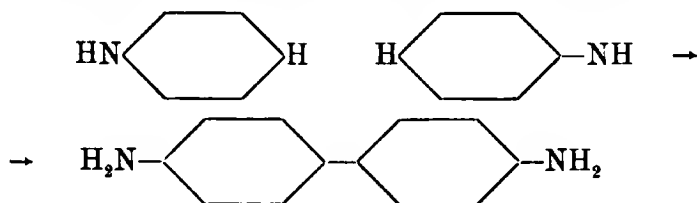
Dieser Erklärungsversuch verträgt sich jedoch nicht mit der Tatsache, daß die beiden Komponenten der letzten Gleichung sich nicht zu Benzidin kondensieren lassen. Man kommt daher mit der Annahme von Zwischenreaktionen nicht weiter, sondern muß die Benzidinumlagerung als eine intramolekulare Stabilisierungsreaktion ansehen, bei der die metastabile Anordnung des Hydrazosystems infolge einer im Schoß des Moleküls vor sich gehenden Gruppenverschiebung dem thermodynamisch gesättigteren des Benzidins weicht. Man kann den Vorgang schematisch mit einiger Deutlichkeit wie folgt ausdrücken²⁾:



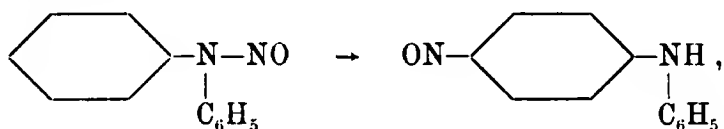
¹⁾ Lapworth, Proc. Chem. Soc. **24**, 275; Chem. Soc. **93**, 2187 [1908].

²⁾ Ähnlich bei Meyer-Jacobson, II, 1, 273.

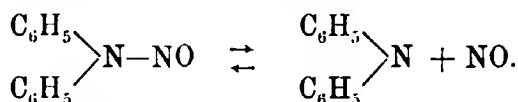
Dabei wird also nicht angenommen, daß das Hydrazobenzol in zwei Radikale C_6H_5-NH dissoziiere, wie dies bei den später zu besprechenden, auch der Benzidinreaktion zugänglichen Tetraarylhydrazinen der Fall sein könnte. Die Möglichkeit läge an sich ja vor, daß zwei solche Radikale sich in anderer Richtung wieder zusammenlegten:



Es ist aber ausgeschlossen, daß die Benzidinumlagerung diesen Weg nimmt. Denn Tetraphenylhydrazin lagert sich gerade unter den Bedingungen, unter denen es dissoziiert ist, nicht in Diphenylbenzidin um. Und dann hat sich für den verwandten Vorgang der Nitrosaminumlagerung, bei der an Stelle der Anilidogruppe NO gegen den Wasserstoff in p-Stellung ausgetauscht wird:

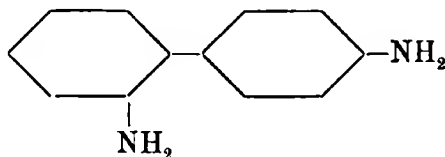


die Radikaldissoziation als treibende Ursache vollkommen ausschließen lassen. Hier ist die Reaktion umkehrbar:



Auf keinem der beiden Wege entsteht aber p-Nitrosodiphenylamin.

Die Benzidinumlagerung ist nicht die einzige Form, in der sich aromatische Hydrazoverbindungen isomerisieren können. Neben dem Benzidin tritt im Falle des Hydrazobenzols selbst, allerdings in untergeordnetem Maße, o-p-Diamido-diphenyl, das sog. Diphenylin, auf¹⁾:



Erhöhte Reaktionstemperatur begünstigt die Diphenylinbildung. Während bei gewöhnlicher Temperatur Hydrazobenzol durch $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zu etwa 90% in Benzidin umgelagert wird, entstehen bei 100°

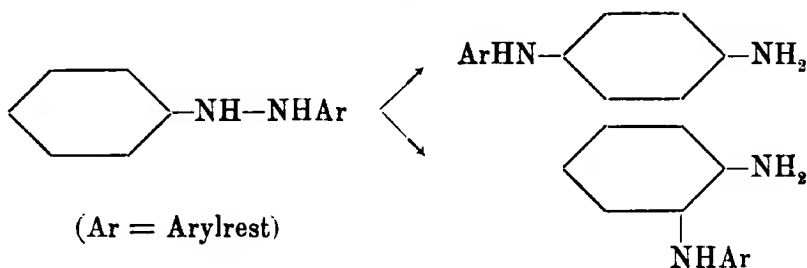
¹⁾ G. Schultz, Ann. 207, 311 [1881].

nur ca. 66 % davon. Auch die Natur des Lösungsmittels übt einen deutlichen Einfluß auf die Richtung der Umlagerung aus ¹⁾.

Diese zweite Art der Umlagerung, die beim Hydrazobenzol sozusagen fakultativ ist, wird immer eintreten müssen, wenn eine substituierte p-Stellung die Benzidinbildung verhindert.

Die Umwandlungen der Hydrazokörper in Biphenylbasen sind schon sehr lange bekannt. Zinin hat die Benzidinumlagerung schon im Jahre 1845 beobachtet ²⁾, und A. W. Hofmann hat sie dann später hauptsächlich untersucht und aufgeklärt. In der Farbstoffindustrie hat das Benzidin als Komponente wichtiger Azofarbstoffe seit Jahren eine große Bedeutung. Es wird technisch durch Reduktion von Nitrobenzol in einer Operation gewonnen, indem man in alkalischer Lösung bis zum Azobenzol bzw. Hydrazobenzol reduziert und dann durch Mineralsäure die Umlagerung herbeiführt.

Lange Zeit nach der Entdeckung der Benzidinumlagerung (1892) hat man eine zweite Art der Isomerisation von Hydrazoverbindungen gefunden ³⁾, die dem Uebergang von Phenylhydrazin in Phenylendiamin oder von Methylanilin in Toluidin analog ist, also ein Beispiel der Umlagerung substituierter Aniline darstellt. Während bei der Benzidinumlagerung die bewegte Hälfte mit einem Kohlenstoff ihres Benzolkerns in den anderen Kern eingreift, geschieht dies hier mit dem Stickstoff. Dabei kann die wandernde Anilidogruppe die o- oder p-Stellung des Benzolkerns aufsuchen; es entstehen Derivate des o- oder p-Amidodiphenylamins, also ebenfalls basische Isomere:



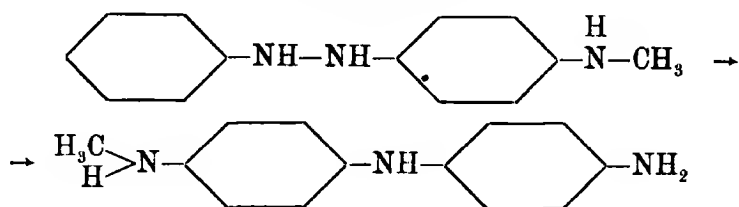
So wird Hydrazobenzol selbst — durch Chlorwasserstoff in Benzollösung — zu einem geringen Teil in o-Amidodiphenylamin umgelagert ⁴⁾, p-Methylaminohydrazobenzol (bei der Reduktion der Azoverbindung) in p-Methylamino-p-amidodiphenylamin:

¹⁾ Holleman u. Potter Van Loon, Chem. Centr. 1904, I, 792, 793; Recueil 23, 62 [1904].

²⁾ J. pr. Chem. [1] 36, 93.

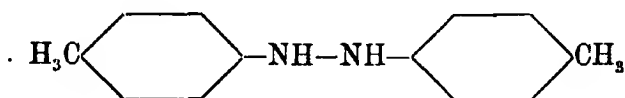
³⁾ Gleichzeitig von P. Jacobson, Ber. 25, 994; O. N. Witt, Ber. 25, 1013; E. Täuber, Ber. 25, 1019 [1892].

⁴⁾ Noelting u. Meyer, Chem. Ztg. 18, 1095 [1894].

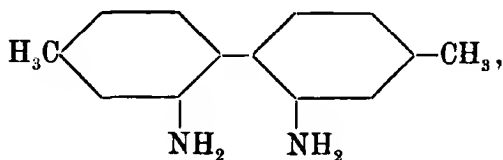


Diese Semidinumlagerung — so benannt, weil nur die Hälfte der Hydrazogruppe aus der Bindung zwischen den beiden Benzolkernen herauskommt — findet nach den bisherigen Erfahrungen immer statt, wenn die beiden p-Stellen besetzt sind; nie hat man eine Biphenylsynthese in o- angetroffen.

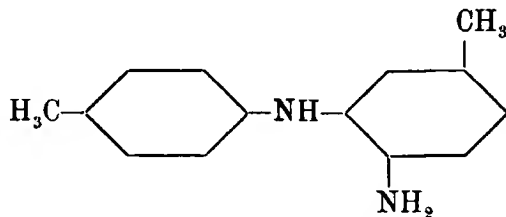
p-Hydrazotoluol



gibt nicht



sondern

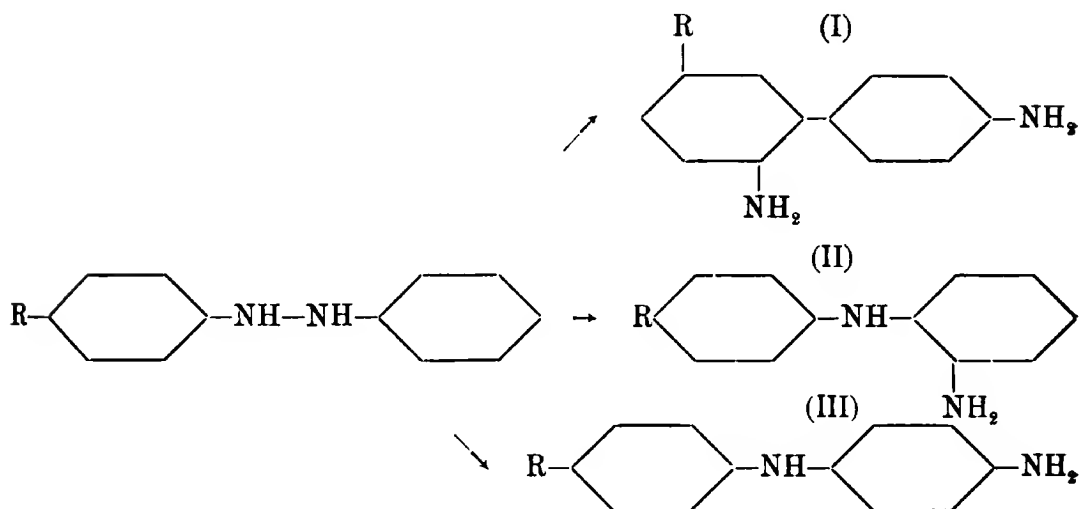


Dagegen sind eine Reihe von Beispielen bekannt, in denen die Bildung der p-Biphenylbase bei der Reduktion des Azokörpers durch Herausspaltung eines Substituenten aus der p-Stellung erzwungen wird. So gibt p-Chlorhydrazobenzol — neben anderen Umlagerungsprodukten — Benzidin. Ebenso kann Brom, Carboxyl, Acetoxyl, in einem Falle sogar Methoxyl abgespalten werden. Die Wegnahme der Carboxylgruppe ist verständlich. Dagegen muß man von den anderen Substituenten annehmen, daß sie, wie der Wasserstoff, in ihrer Position gelockert und unter den Bedingungen der Reaktion — in salzsaurer Zinnchlorürlösung — hydriert und durch Wasserstoff ersetzt werden. Namentlich für die sauerstoffhaltigen Reste ist die Reaktion recht auffallend.

Die Frage, in welcher Beziehung die Art der Isomerisierung zu der Natur der Substituenten steht, hat Jacobson ¹⁾ mit seinen Schülern

¹⁾ Ann. **303**, 290 u. f. [1898]; Ber. **31**, 890 [1898]; Ber. **36**, 3857, 4069 [1903]; Ann. **369**, 1 u. f. [1910].

an den einfach p-substituierten Hydrazobenzolen in ausführlichen Untersuchungen aufzuklären sich bemüht. Wenn wir von der durch Abspaltung ermöglichten Benzidinbildung absehen, so kommen neben der Umlagerung zum Diphenylin noch die in das o- und p-Semidin in Betracht¹⁾:



Diese drei Formen der Reaktion²⁾ gehen häufig mit ähnlichen Geschwindigkeiten nebeneinander her, häufig aber tritt auch eine oder die andere an Ausdehnung besonders hervor. Jenes erste Reaktionsbild zeigen die Hydrazokörper, in denen **R** gleich **Cl** und **CH₃** ist. p-Chlorhydrazobenzol liefert nebeneinander Benzidin, Chlor-diphenylin und die beiden Semidine (o- und p-Amido-p-chlor-diphenylamin).

Eine charakteristische Färbung erhält dagegen die Umlagerung, wenn **R** gleich **OCH₃**, **OC₂H₅** oder **OCOCH₃** ist.

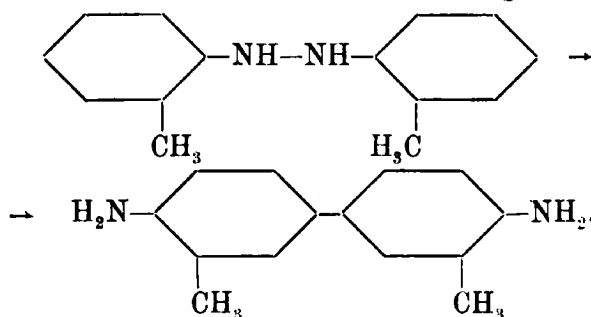
Bei p-Methoxy- und Aethoxyhydrazobenzol ist die Entstehung der Semidinbasen (o- und p-) sichtlich begünstigt, während aus der Acetoxyverbindung fast ausschließlich das Diphenylin hervorgeht. Umgekehrt drängt die Methylaminogruppe überwiegend zum Diphenylin, Acetamido dagegen zum p-Semidin. Wir kommen so zu folgender Uebersicht:

¹⁾ Da bei diesen Untersuchungen zumeist die Azokörper das Ausgangsmaterial bilden, die durch Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reduziert werden, so entstehen nebenbei auch häufig Amine, eine für die Trennung der einzelnen Bestandteile unliebsame Erscheinung.

²⁾ Eine weitere Möglichkeit läge in der Wanderung der Anilidogruppe in die o-Stellung des substituierten Kerns. Sie ist, wie es scheint, bisher nicht beobachtet worden.

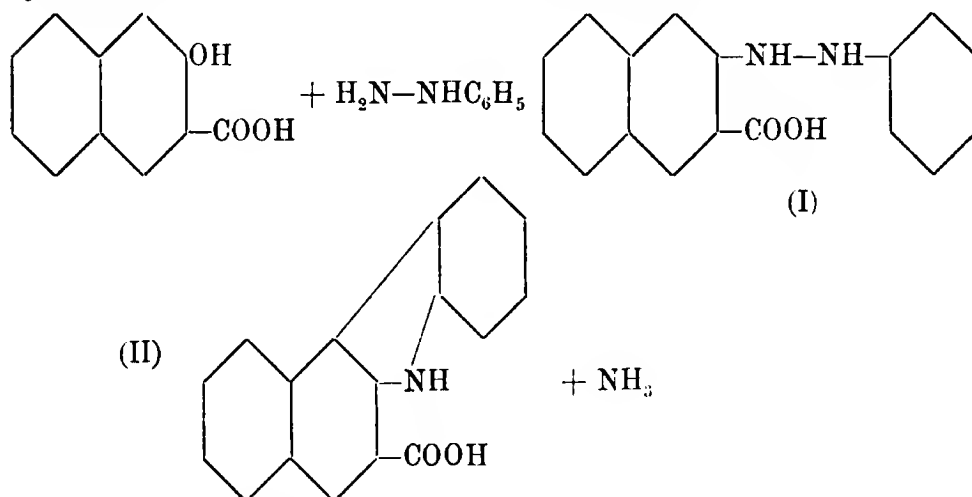
	Diphenylin	o-Semidin	p-Semidin
p-Substituent R =	Cl, CH ₃ , OCOCH ₃ , NHCH ₃	Cl, CH ₃ , OCH ₃ , OC ₂ H ₅	Cl, CH ₃ , OCH ₃ , OC ₂ H ₅ , NHCOCH ₃

In anderen Stellungen als in p- wird die Benzidinumlagerung durch Substituenten nicht gehindert, wie denn auch die für die Farbstoffindustrie gleich dem Benzidin sehr wichtigen Biphenylbasen Tolidin und Dianisidin auf dem besprochenen Weg durch Reduktion von o-Nitrotoluol und -anisol, meist in einer Prodezur, dargestellt werden:



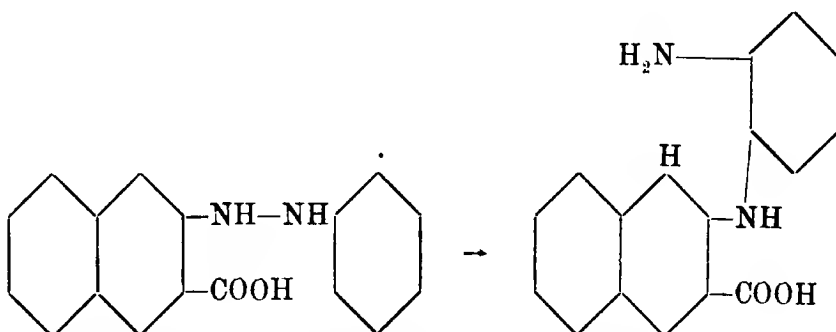
Ueber das Verhalten einiger mehrfach substituierter Azobenzole bei der sauren Reduktion vgl. P. Jacobson, Lieb. Ann. 369, 3 [1909].

Eine etwas abweichende Gestalt nimmt die Umlagerung in folgendem Fall an. Beim Erhitzen von 2-3 Oxynaphtoesäure mit Phenylhydrazin entstehen an Stelle der Hydrazoverbindung (I) Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure (II) und Ammoniak ¹⁾:

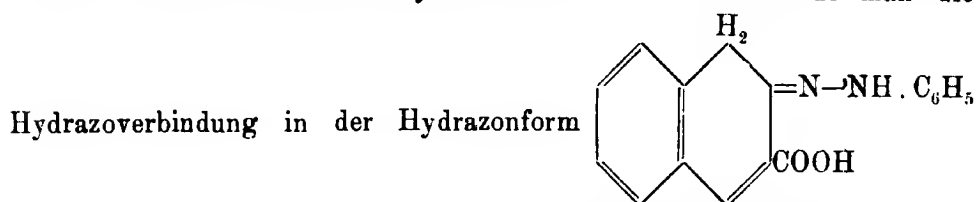


Man könnte sich vorstellen, daß die Reaktion über das o-Semidin führt, aus dem in o-Stellung NH₃ abgespalten wird.

¹⁾ Schöpf, Ber. 29, 265 [1896]; Bucherer u. Seyde, J. pr. Ch. 77, 403 [1908].



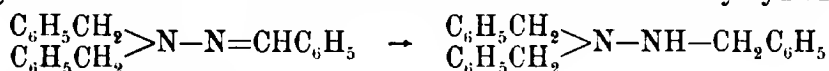
Bei der Tautomerie der Naphtole wird man aber auch an die Analogie mit der Fischerschen Indolsynthese denken. Dabei würde man die



anzunehmen haben. Jedenfalls scheint uns das vorliegende Beispiel eine gewisse Beziehung zwischen der Semidinumlagerung und der später zu besprechenden Indolreaktion anzubahnen.

9. Trisubstituierte Hydrazine.

Die Klasse der Hydrazinverbindungen, die drei Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt enthalten, ist bisher nur wenig studiert worden. Trimethyl- und Triäthylhydrazin sind überhaupt noch nicht bekannt, der einzige (aber nichtrein) aliphatische Vertreter ist das Tribenzylhydrazin, das von Franzen durch andauerndes Kochen von Hydrazinhydrat mit Benzylchlorid und auch durch Reduktion von Benzaldibenzylhydrazon:



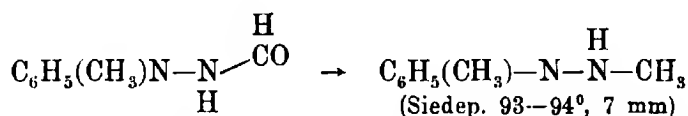
dargestellt worden ist ¹⁾.

Man müßte aber die einfachen Trialkylderivate durch vorsichtige Alkylierung der symmetrischen Hydrazoparaffine erhalten können, wobei freilich in der Gefahr, daß sofort quartäre Hydrazoniumsalze sich bilden, eine Störung liegen könnte.

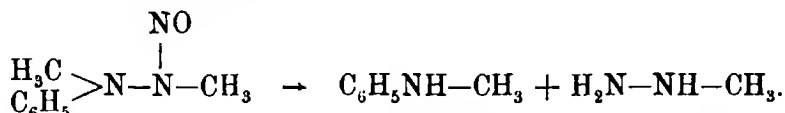
In der gemischt aromatischen Reihe sind dagegen einige Tri-Substitutionsprodukte bekannt. So gelangt man durch Methylierung von asymm. Formyl-methyl-phenylhydrazin in der schon besprochenen Weise (S. 40) zum α - β -Dimethyl-phenylhydrazin ²⁾:

¹⁾ Franzen u. Kraft, J. pr. Chem. 84, 133 [1911].

²⁾ Harries, Ber. 27, 698 [1894], vgl. dazu den vergeblichen Versuch von E. Fischer, die entsprechende Acetylverbindung zu verseifen. Ann. 239, 250 [1887].



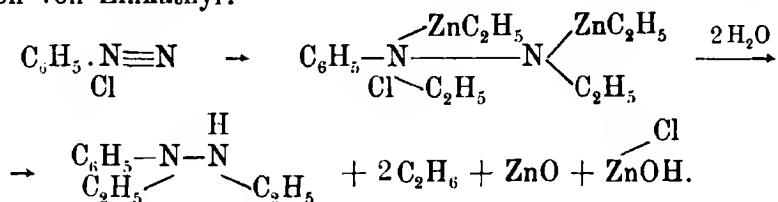
Dies ist eine ölige Base, etwa von der Stärke des Phenylhydrazins. Sie gibt gut kristallisierte Salze mit Brom- und Jodwasserstoff und mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen kaum, ammoniakalische Silberlösung aber schon in der Kälte reduziert. Das ölige Nitrosamin wird bei der Reduktion in Methylanilin und Methylhydrazin gespalten:



Die analoge Aethylverbindung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (Siedep. 101 bis 102°, 9 mm) ist auf dem gleichen Weg dargestellt worden.

Bei einer ganz anderen Reaktion hat man α - β -Diäthyl-phenylhydrazin $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}-\text{N} < \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ erhalten, nämlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoldiazoniumchlorid¹⁾.

Diese Reaktion²⁾, die sich in gewissem Sinn zu der Reduktion der Diazoniumsalze in Parallele setzen läßt, verläuft wohl unter doppelter Addition von Zinkäthyl:



Siedepunkt des Hydrazins 111–115° bei 12 mm Druck.

Bei der Reduktion entstehen Aethylanilin und Aethylamin. Das Benzoylderivat schmilzt bei 59–60°.

Das isomere $\beta\beta$ -Diäthylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}-\text{N} < \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (Siedep. 110–112°, 14 mm) wird durch Einwirkung von Brombenzolmagnesium auf Diäthylnitrosamin gewonnen³⁾.

Dabei sollte eigentlich das Derivat des Oxyhydrazins gebildet werden:



dies wird aber (in seiner komplexen Form) durch ein zweites Molekül

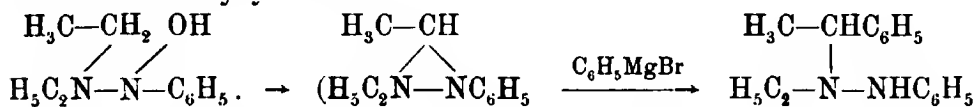
¹⁾ Bamberger u. Tichvinsky, Ber. 35, 4179 [1902].

²⁾ Vgl. auch S. 32).

³⁾ Wieland u. Fressel, Ber. 44, 901 [1911].

Brombenzolmagnesium zum Hydrazin reduziert. Die Eigenschaften gleichen denen der vorher beschriebenen Hydrazine.

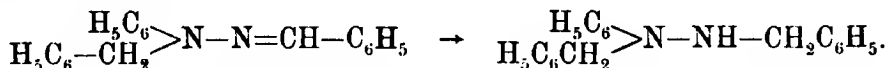
$\beta\beta$ -Aethyl-phenäthyl-phenylhydrazin bildet sich neben der eben beschriebenen Base durch Einwirkung von zwei Molekülen der organischen Magnesiumverbindung. Es ist das Produkt einer Ausweichreaktion des Oxyhydrazins:



Der Siedepunkt des sehr schwach basischen Hydrazins liegt bei 177° unter 10 mm Druck.

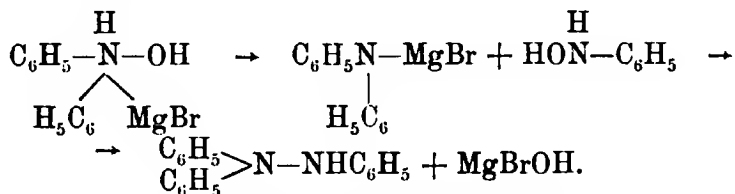
Reduktion führt zu Anilin und Aethyl- α -phenäthylamin.

Ebenso wie Benzal-dibenzylhydrazon zu Tribenzylhydrazin, so kann Benzal-phenylbenzylhydrazon zu Dibenzylphenylhydrazin reduziert werden ¹⁾:



Die Base (Schmp. 42°) wird schon durch den Luftsauerstoff wieder in das Hydrazon zurückverwandelt.

Triphenylhydrazin. Dieses interessante Hydrazin der rein aromatischen Reihe ist verhältnismäßig spät bekannt geworden ²⁾. Es entsteht bei der Umsetzung von Phenylhydroxylamin mit Brombenzolmagnesium, auf wenig durchsichtigem Weg. Es ist nicht recht verständlich, in welchem Stadium hier die Stickstoffpaarung zustande kommt, da Azobenzol, das aus Phenylhydroxylamin unter Wasserabspaltung hervorgehen könnte, mit Brombenzolmagnesium kein Triphenylhydrazin gibt. Wahrscheinlich wird man es mit der Kondensation des primären Additionsprodukts der beiden Komponenten mit einem zweiten Molekül Phenylhydroxylamin zu tun haben:



Klarer verläuft die Synthese des Triphenylhydrazins aus Diphenylnitrosamin und Brombenzolmagnesium ³⁾.

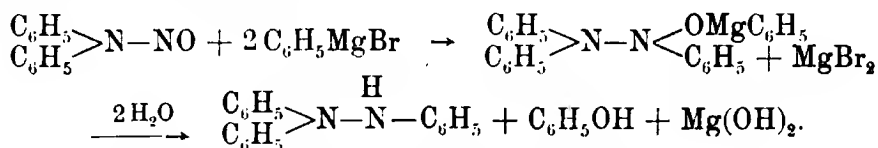
Dabei wird das Triphenyl-oxyhydrazin überschritten, aber

¹⁾ Franzen u. Kraft, J. pr. Chem. 84, 133 [1911].

²⁾ Busch u. Hobein, Ber. 40, 2099 [1907].

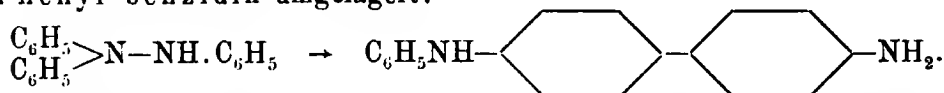
³⁾ Gemeinsam mit Herrn Roseau bearbeitet.

alsbald reduziert, und zwar durch überschüssiges Brombenzolz magnesium, das in Phenol übergeht:



Die Methode hat auch präparative Bedeutung.

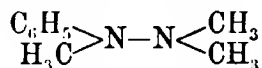
Triphenylhydrazin (Schmp. 142°) zeigt keinen basischen Charakter mehr. Es wird bei Ausschluß von Wasser durch Säuren leicht zum Phenyl-benzidin umgelagert:



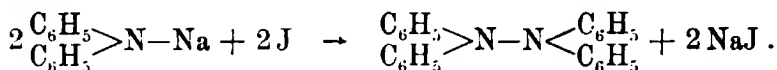
Höchst auffallend sind die Färbungen, die mit Säuren, sogar schon mit Eisessig auftreten, und die lebhaft an die im folgenden Kapitel behandelten Reaktionen des Tetraphenylhydrazins erinnern. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

10. Die ditertiären Hydrazine.

Es wurde oben erwähnt, daß eine vollständige Alkylierung des Hydrazins an beiden Aminogruppen nicht möglich ist. Nur im Fall des Phenylhydrazins hat Harries die durchgreifende Methylierung erreicht¹⁾. Das von ihm dargestellte Phenyl-trimethylhydrazin:



bildet den ersten Vertreter der Klasse der ditertiären Hydrazine. Ein Jahr später wurde von Chattaway und Ingle²⁾ das Gebiet der Tetraarylhydrazine präparativ erschlossen. Durch Umsetzung von Diphenylamin- und p-Ditolylamin-natrium mit Jod, nach Art der Diacetbernsteinsäureestersynthese, gewannen sie Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazin:



Die Gruppe der ditertiären Hydrazine hat in den letzten 6 Jahren eine eingehende Bearbeitung erfahren. Im Mittelpunkt der Ergebnisse steht die außerordentliche Labilität der Stickstoffbindung, die eine Reihe neuartiger Spaltungen und Dissoziationen zur Folge hat. Wir behandeln hier, gemäß der zeitlichen Entwicklung, zuerst die genau erforschten aromatischen Hydrazine, gehen dann zu den gemischt-aroma-

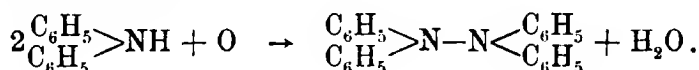
¹⁾ Ber. 27, 696 [1894].

²⁾ Chem. Soc. 67, 1090 [1895].

tischen über und enden in einer kurzen Diskussion über die bis jetzt noch nicht bekannten Tetra-alkylhydrazine.

Die Tetra-arylhydrazine.

Eine bequemere und allgemeinere Darstellungsmethode als die von Chattaway und Ingle bietet sich in der direkten Oxydation der Diarylamine, mit Bleidioxyd in Aether oder Benzol, oder mit Permanganat in Acetonlösung¹⁾:



Mit Hilfe von Permanganat wurden dargestellt: Tetraphenylhydrazin, p-Tetratolylhydrazin, Tetrabiphenylhydrazin, symm. p-Dianisyl-diphenylhydrazin, p-Ditolyl-diphenylhydrazin, o-Tetratolylhydrazin. Das höchst empfindliche p-Tetranisylhydrazin bedurfte der subtileren Methode der Oxydation mit Bleidioxyd in Aetherlösung.

Die Tetraarylhydrazine sind, mit Ausnahme von o-Tetratolylhydrazin, schön kristallisierende Körper, in festem Zustand und im Dunkeln aufbewahrt, im allgemeinen längere Zeit haltbar. Gegen Licht sind sie merklich empfindlich, auch in Lösung verändern sie sich ziemlich rasch. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie leicht in zwei Moleküle Diarylamin gespalten. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften mehr, bilden also auch mit wasserfreien Mineralsäuren keine normalen (farblosen) Salze. Bei Einwirkung von Säuren, schon mit Eisessig, treten vielmehr äußerst intensive Färbungen auf, die einen jähen Zerfall des Moleküls an der Stickstoffbindung vermitteln. Diese Säurespaltungen der Tetraarylhydrazine seien hier zuerst besprochen.

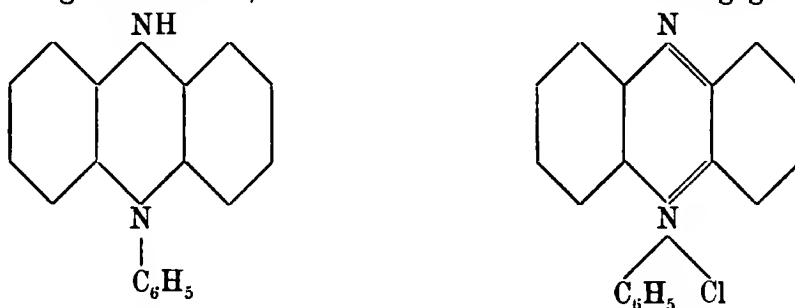
Die erwähnten labilen farbigen Einwirkungsprodukte der Mineralsäuren auf die Hydrazine — sie sind grün, violett oder blau — lassen sich, wenn auch nicht in reinem Zustand, isolieren. Sie fallen aus ätherischer oder benzolischer Lösung aus und geben bei der Zersetzung mit Alkalien wieder das Hydrazin zurück; sie sind also salzartige Additionsprodukte des ungespaltenen Hydrazinkomplexes²⁾. Gleichfarbige, aber beständigere Anlagerungsverbindungen von unverkennbarem Salzcharakter entstehen mit Brom, Phosphorpentachlorid, Antimonpentachlorid und ähnlichen Halogeniden. Man kennt sie auch bei Verbindungen ohne Hydrazinsystem, nämlich

¹⁾ Wieland u. Gambarjan, Ber. 39, 1500 [1906].

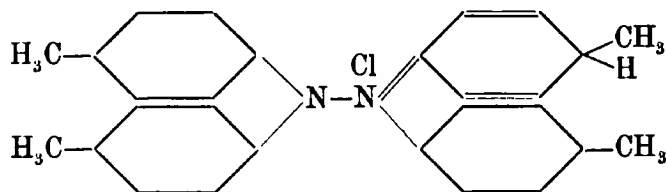
²⁾ Wieland, Ber. 40, 4261 [1907]; 41, 3478 [1908].

bei tertiären Aminen, wie p-Tritolylamin¹⁾, p-Trianisylamin¹⁾, und ferner bei den Tetraaryltetrazenen²⁾ $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N=N=N < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$

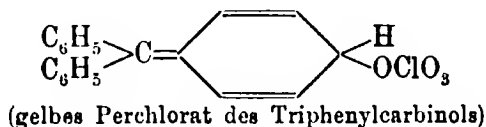
Ihre Konstitution kann kaum anders als chinoid ausgedrückt werden, es sei denn, daß man sich mit der ad hoc zurechtgemachten Annahme zufrieden gibt, daß es sich um farbige, durch die Nebervalenzen der Komponenten zusammengehaltene Komplexe handle. Wir geben der chinoiden Formulierung den Vorzug, weil sie sich an bekannte Tatsachen anlehnt. So wächst allgemein die Basizität des Stickstoffs in aromatischen Systemen, wenn er in einen chinoiden Kern eingreift (vgl. die basischen Triphenylmethanfarbstoffe), und in einem dem unserigen besonders nahestehenden Fall gewinnt ein an sich neutrales tertiär aromatisches Stickstoffatom aus der gleichen Quelle bedeutende Basizität: Dem kaum basischen Phenyldihydrophenazin steht das durch chinoiden Umformung entstandene, stark basische Phenazonium gegenüber³⁾:



Ebenso wird bei den Tetraarylhiazinen, die an sich keine Salze bilden können, durch eine analoge Kernmetamorphose der basische Charakter erzeugt. Man kommt mit dieser Vorstellung zu folgender Formulierung der farbigen Salze, nach der sie als Chinolimmoniumsalze erscheinen:



Eine gleichartige Chinolstruktur wird von vielen Chemikern, neuerdings namentlich von Gomberg, den farbigen Triarylcarbinolsalzen gegeben, z. B.:

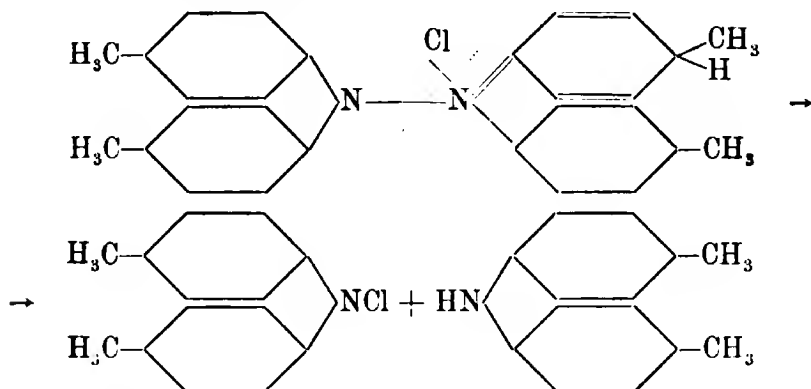


¹⁾ A. a. O.; Ber. **43**, 699 [1910].

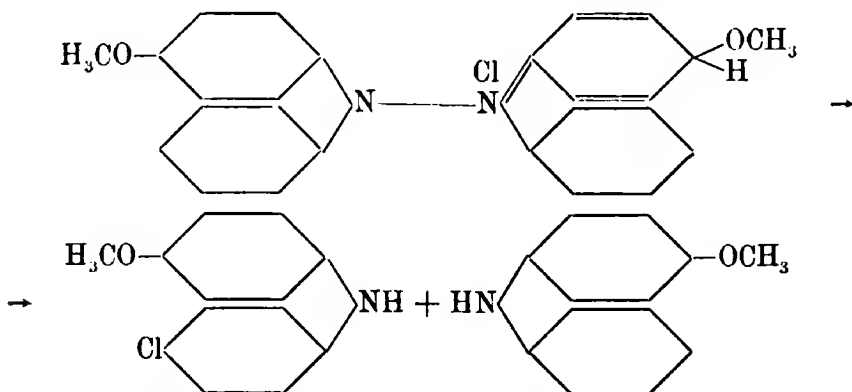
²⁾ Wieland, Ber. **41**, 3498 [1908].

³⁾ Kehrman, Ann. **322**, 69 [1902].

Die farbigen primären Salze der ditertiären Hydrazine sind auch bei tiefer Temperatur nur ganz kurze Zeit existenzfähig, sie zersetzen sich sehr rasch und zwar immer unter Zerfall des Moleküls am Stickstoff. In ihrem Mechanismus erinnert diese Reaktion der „Säurespaltung“ an die Dissoziation quartärer Ammonsalze. Es bildet sich nämlich Diarylamin neben einem Spaltstück, das in der Oxydationsstufe dem Diarylhydroxylamin gleicht:



Bei Anwendung von Chlorwasserstoff wäre dieses zweite Spaltstück, wie die Formel zeigt, identisch mit Diphenylchloramin. Als solches tritt es aber nicht in Erscheinung, sondern die Spaltung endigt in verschiedenartigen stabilen Endprodukten, die in durchsichtiger Weise aus diesem offenbar höchst reaktionsfähigen Körper hervorgegangen sind. Die einfachste Art seiner Weiterveränderung ist die Umlagerung in das kernsubstituierte Chlor-diarylamin. Ein solches entsteht neben dem freien Diarylamin bei der Chlorwasserstoffspaltung von Tetrabiphenylhydrazin¹⁾ und von Dianisyl-diphenylhydrazin²⁾:

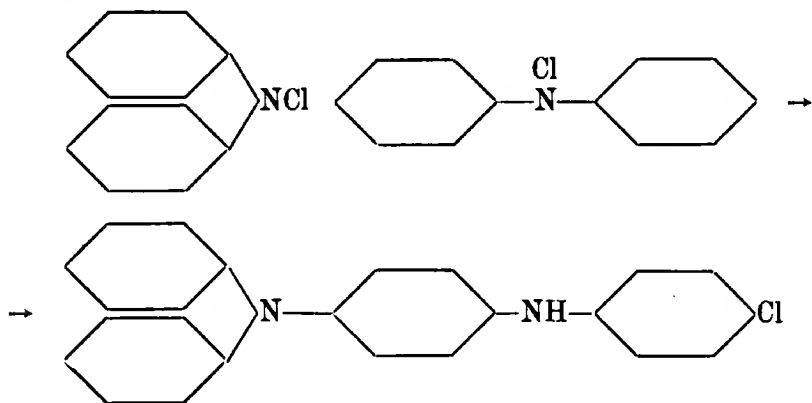


Beim Tetraphenylhydrazin selbst, wo die reaktionsfähige p-Stellung an allen vier Kernen frei ist, kompliziert sich der Vorgang dadurch, daß

¹⁾ Wieland u. Süßner, Ann. 381, 218 [1911].

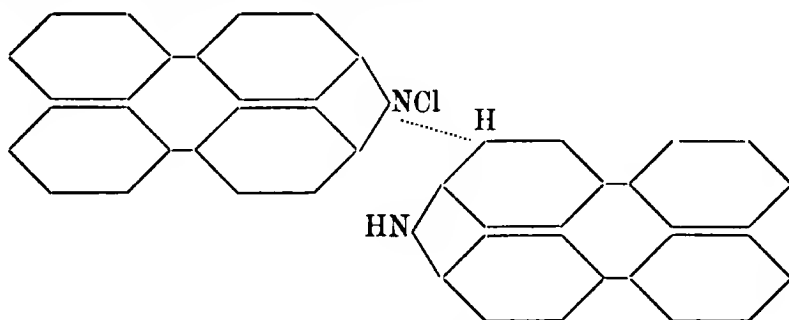
²⁾ Dieselben, Ann. 392, 170 [1912].

zwei Moleküle Diphenylchloramin sich am Benzolkern kondensieren und daß dann erst das zweite Chlor sich gegen Wasserstoff nach p- hin vertauscht:



Die Spaltung liefert daher neben Diphenylamin p-Chlor-anilido-triphenylamin, dessen Konstitution auf synthetischem Weg exakt bewiesen worden ist¹⁾.

Eine ähnliche Umwandlung findet sich beim Hydrazin der Biphenylreihe. Dort enthalten die Reaktionsprodukte der Chlorwasserstoffspaltung unter anderem ein basisches Isomeres des Tetrabiphenylhydrazins²⁾, das jedenfalls aus Di-biphenyl-chloramin und Di-biphenylamin nach folgendem Schema hervorgegangen ist³⁾:



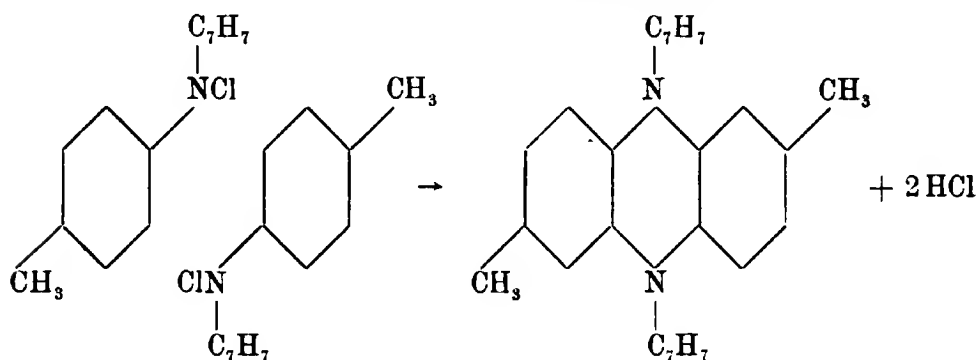
Die Kondensierbarkeit der Diarylchloramine äußert sich in einer weiteren, andersartigen Veränderung, der sie im Verlauf der Chlorwasserstoffspaltung verfallen. Sie treten dabei auch zu zwei Molekülen, aber diesmal in o-Stellung unter HCl-Abspaltung zusammen, und bauen so ditertiäre Abkömmlinge der Phenazinreihe auf, die sog. Perazine⁴⁾:

¹⁾ Gambarjan, Ber. 41, 3507 [1908].

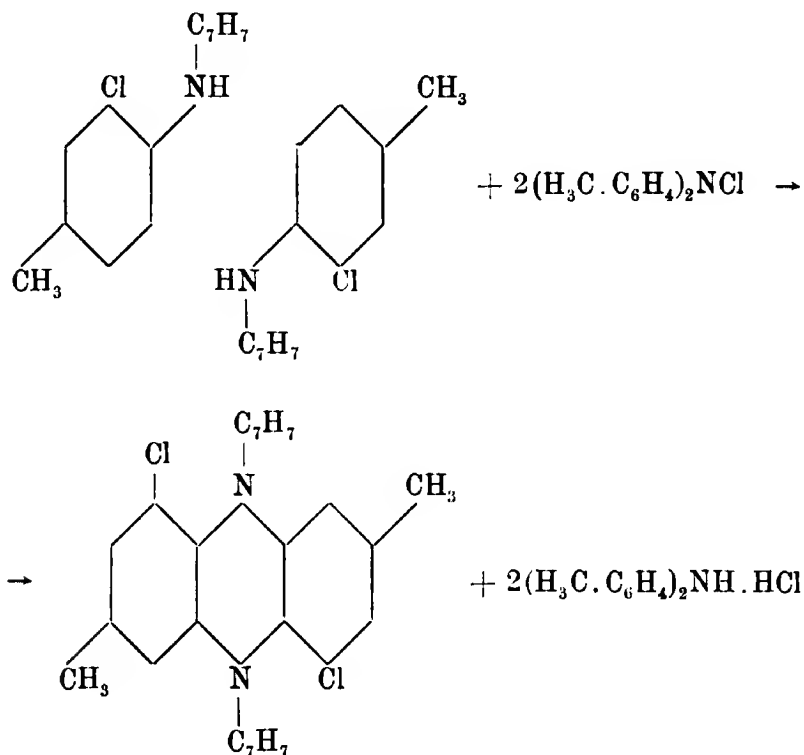
²⁾ Ann. 381, 227 [1911].

³⁾ Dabei ist allerdings auch die Annahme einer Semidinumlagerung nicht ausgeschlossen.

⁴⁾ Ber. 41, 3483 [1908].



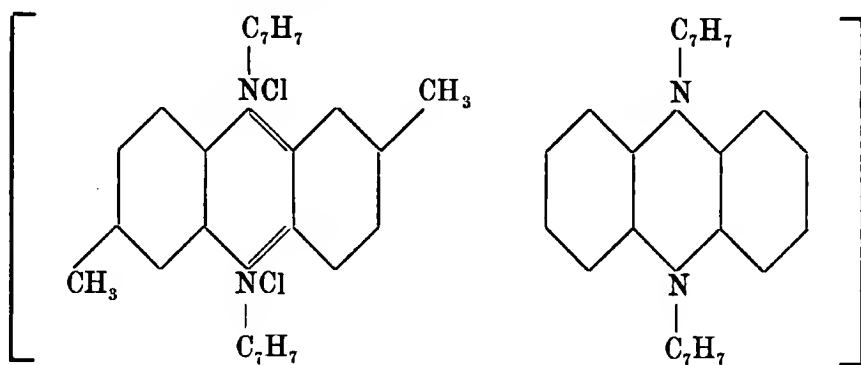
Die Perazine sind fast immer begleitet von den zweifach im Kern chlorierten Perazinen. Bei deren Bildung kommt die starke Oxydationswirkung der Diaryl-chloramine zum Ausdruck. Es werden nämlich zwei Moleküle Chlor-diarylamin zu jenen dichlorierten Perazinen zusammenoxydiert:



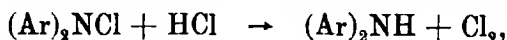
Die Perazine, wie auch ihre Chlorderivate, treten bei diesen Spaltungen stets in Gestalt ihrer halbchinoiden ¹⁾, (grünen oder roten) Salze auf ²⁾:

¹⁾ Kehrman u. Micewicz, Ber. 45, 2647 [1912].

²⁾ Wieland, Ber. 41, a. a. O.



Dabei wird offenbar das zur Salzbildung nötige Chlor durch Oxydation von überschüssigem Chlorwasserstoff durch Chloramin beschafft:

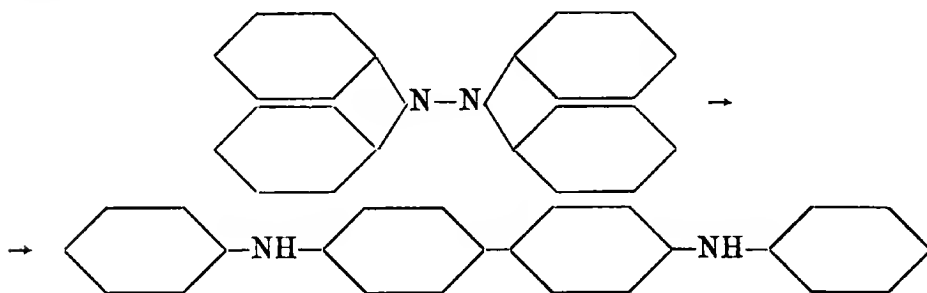


jedenfalls auf Grund einer gekoppelten Reaktion im System: Perazin—Diarylchloramin—Chlorwasserstoff.

Zusammenfassend sind also folgende Reaktionsprodukte bei der Salzsäurespaltung der ditertiären Hydrazine angetroffen worden:

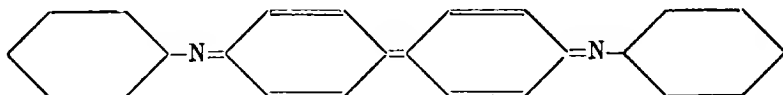
1. Diarylamin und Chlordiarylamin.
2. Diarylamin (2 Mol.) und Perazin.
3. Diarylamin (4 Mol.) und Dichlorperazin.

Nebenbei tritt beim Tetraphenylhydrazin die Umlagerung zum Diphenylbenzidin:

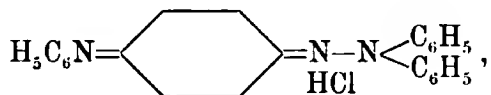


als Effekt einer katalytischen Wirkung ziemlich stark hervor. Das gleiche gilt für konzentrierte Schwefelsäure¹⁾. Bei den übrigen Hy-

¹⁾ Wieland und Gambarjan, Ber. 39, 1503 [1906]; Kehrmann und Micewicz (Ber. 45, 2641 [1912]) haben wahrscheinlich gemacht, daß die bekannte, in der Analyse angewandte blauviolette Färbung des Diphenylamins, die durch Oxydationsmittel erzeugt wird, mit der Bildung des Diphenylbenzidins zusammenhängt. Sie fassen den Farbstoff als das Sulfat des Diphenochinondiimins:



drazinen ist aber der Verlauf der Säurespaltung im Prinzip ein ähnlicher wie mit Salzsäure. Auch Eisessig besitzt diese Wirkungsweise. Alle untersuchten Hydrazine treten mit ihm, teilweise schon in der Kälte, sehr leicht in Reaktion. Es erscheinen zuerst die typischen Färbungen der primären (chinoiden) Salze, die rasch denen der Perazoniumsalze Platz machen. Hier muß die zweite Hälfte in Form von Diarylhydroxylamin, bzw. seines Acetats $(Ar)_2NO-COCH_3$ auftreten, das sich unter Abspaltung von Essigsäure (statt HCl) wie oben zum Perazin kondensiert. Dieser Verlauf hat sich direkt beweisen lassen. Wenn man nämlich die Eisessigspaltung des Tetraphenylhydrazins in Gegenwart von salzsaurem Diphenylhydrazin vor sich gehen läßt, erhält man den tief rot-violetten Farbstoff des Chinonanil-diphenylhydrazon-chlorhydrates¹⁾:



den gleichen, der auch aus Diphenylhydroxylamin und salzsaurem Diphenylhydrazin²⁾ gebildet wird. Es handelt sich in der ersten Phase um eine Kondensation des reaktionsfähigen Hydroxyls (oder Acetoxyls) mit der primären Amidogruppe und weiter um eine Umlagerung der Diphenylhydrazingruppe (vgl. S. 34).

Die Spaltung der Tetra-arylhydrazine durch Brom, die beim Tetratolyl-³⁾ und -biphenylhydrazin⁴⁾ untersucht ist, führt auch über ein tieffarbiges (violett und grünes) Additionsprodukt, das bei der ersten Verbindung kristallisiert erhalten wurde. Es enthält drei Atome Brom addiert, davon eines wohl als Perbrom, und zerfällt sehr leicht in Dibromditolylamin und Ditolylaminbromhydrat. Der Mechanismus dieses Zerfalls ist wohl der, daß zuerst im chinoiden Ring Kernsubstitution stattfindet⁵⁾, der dabei entstehende Bromwasserstoff zerlegt das bromierte Tetraarylhydrazin in der oben ausgeführten Art und Weise⁶⁾:

auf. Wie neuere, unveröffentlichte Versuche des Verf. ergeben haben, wird bei der Oxydation von Diphenylamin in saurer Lösung, entgegen seiner früheren Annahme, der die genannten Autoren beigetreten sind, das Tetraphenylhydrazin nicht überschritten. Es findet vielmehr direkte oxydative Verknüpfung der p-Stellungen statt.

¹⁾ Wieland u. Wecker, Ber. **43**, 3269 [1910].

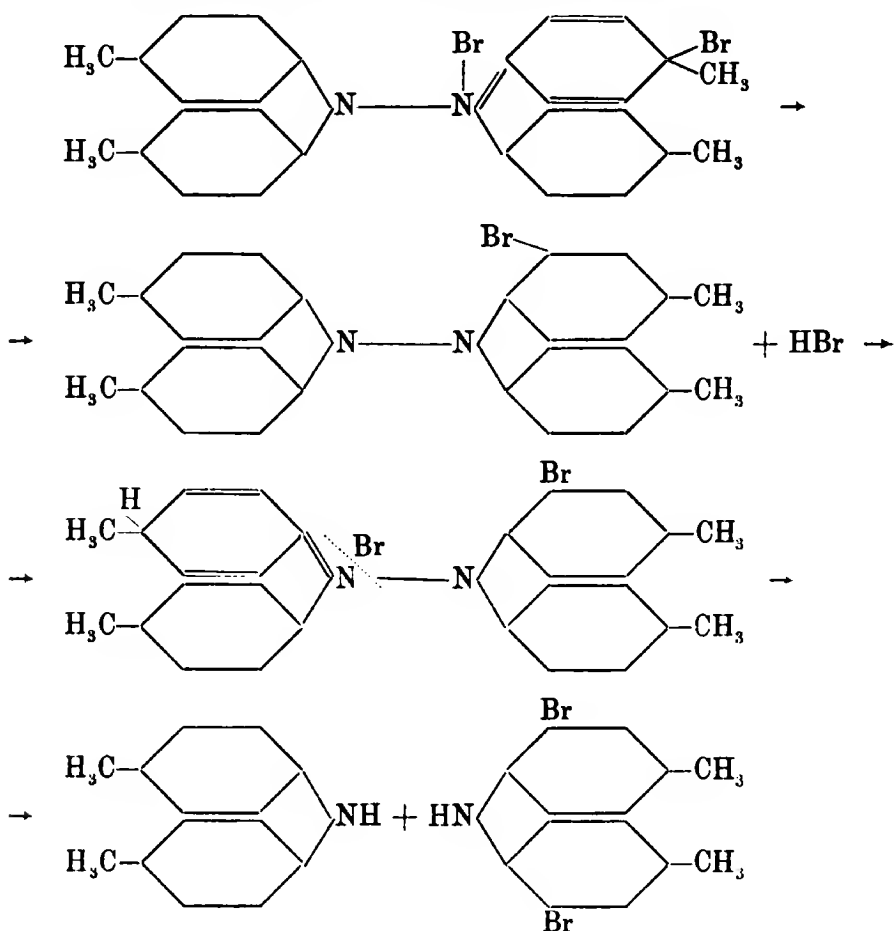
²⁾ Wieland u. Roseau, Ber. **45**, 497 [1912].

³⁾ Ber. **40**, 4273 [1907].

⁴⁾ Ann. **381**, 228 [1911].

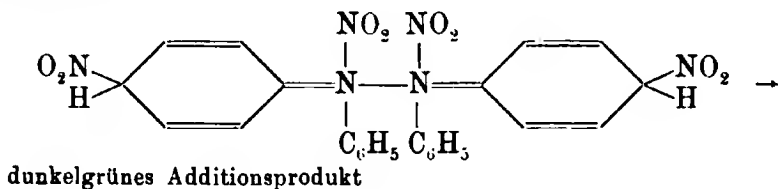
⁵⁾ Vgl. dazu Wieland u. Wecker, Ber. **43**, 701 [1910].

⁶⁾ Das dritte Bromatom kann hier unberücksichtigt bleiben, da es nur zur Bromierung des bei der Spaltung entstehenden Ditolylamins gebraucht wird.

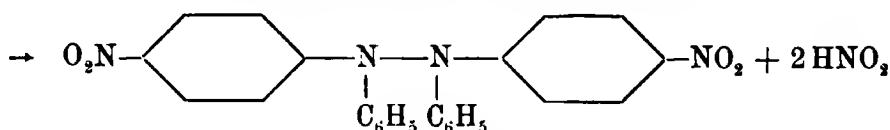


Die Nitrierung des Tetraphenylhydrazins.

Der Wirkung des Broms gleicht, wenigstens in der ersten Phase, die des Stickstoffdioxyds. Auch hier entsteht anfangs die äußerst tief gefärbte primäre Additionsverbindung. Sie verändert sich indessen nicht unter Zerfall des Hydrazinmoleküls weiter, sondern geht in ganz glatter Reaktion in das beständige symmetrische p-Dinitro-tetraphenylhydrazin über¹⁾. Man kann sich die Reaktion folgendermaßen veranschaulichen:

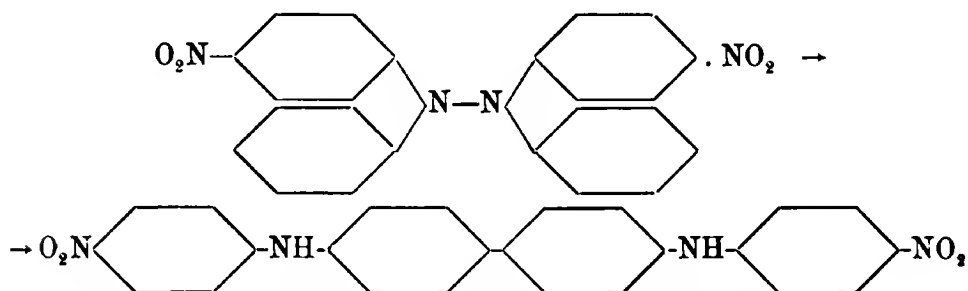


¹⁾ Dissert. von Gambarjan, München 1907; Wieland u. Roseau, Ann. **392**, 186 [1912].

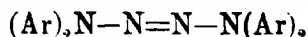


Es werden hierbei sogleich zwei Nitrogruppen eingeführt, während die einfache Nitrierung durch Umsetzung von Tetraphenylhydrazin mit Amylnitrit in der Wärme gelingt. Die üblichen Nitrierungsmethoden versagen hier wegen der großen Säureempfindlichkeit der Hydrazine den Dienst.

Die nitrierten ditertiären Hydrazine sind gegen Säurewirkung viel beständiger als ihre Stammsubstanzen. Sie werden von Eisessig oder konzentriertem Chlorwasserstoff nicht angegriffen und geben nur mit konzentrierter Schwefelsäure blauviolette Lösungen. Deren Umsetzungsprodukte sind zum geringen Teil p-Nitrodiphenylamin (beim Mononitrokörper daneben Diphenylamin), von der acidolytischen Spaltung herührend, der Hauptsache nach aber die den Hydrazinen isomeren Nitrodiphenylbenzidine, z. B.



Die Säurespaltung der Tetra-aryltetrazene



nimmt den gleichen Verlauf wie die der Hydrazine; es treten primär labile chinoide Salze auf, die unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung nach dem gleichen Schema wie jene zerfallen¹⁾. Auch die Reaktion mit Stickstoffdioxyd zeigt die auffallende Analogie der beiden Gruppen darin, daß ebenfalls über farbige Zwischenprodukte, ohne daß das Molekül zerfiele, eine glatte symmetrische Nitrierung statthat²⁾.

11. Die Dissoziation der Tetra-arylhydrazine.

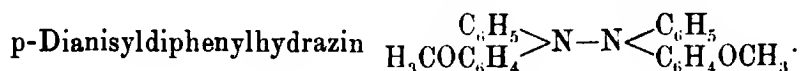
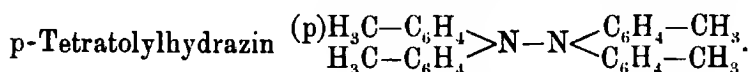
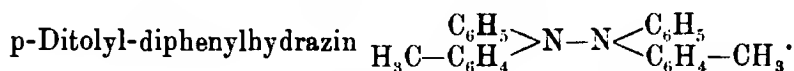
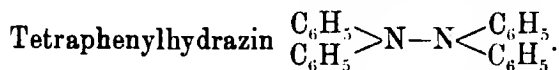
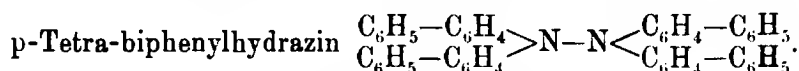
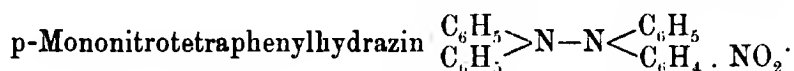
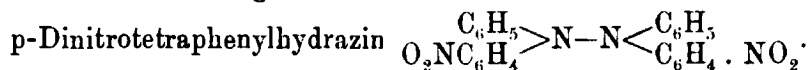
Die im vorhergegangenen Kapitel besprochenen Säurespaltungen zeigen, daß die Festigkeit der Bindung am Stickstoff durch die vollständige Substitution des Hydrazins mit aromatischen Resten stark ge-

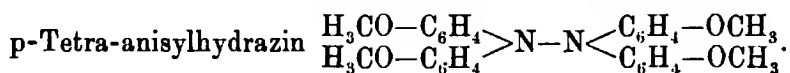
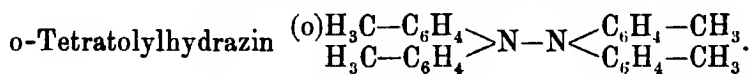
¹⁾ Ber. 41, 3498 [1908].

²⁾ Unveröffentlichte, gemeinsam mit Herrn C. Reisenegger gemachte Beobachtung. Siehe dessen Dissertation, München 1913.

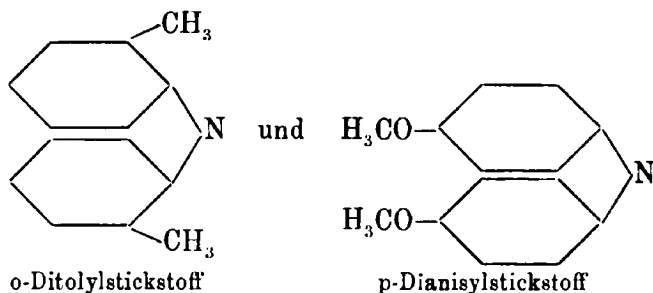
lockert ist. Man hat also die Andeutung ähnlicher Verhältnisse, wie sie der Kohlenstoff im Hexaphenyläthan zeigt. Hier gewährt das meiste Interesse die in Lösung erfolgende spontane Dissoziation des Kohlenwasserstoffs in zwei Moleküle des freien Radikals Triphenylmethyl, dessen Natur durch die Untersuchungen namentlich von Gomberg, Schmidlin und Schlenk nunmehr endgültig feststeht. Das Phänomen der Dissoziation in die freien Radikale findet sich nun auch — die Säurespaltungen deuteten schon darauf hin — in der Stickstoffreihe bei den Tetraarylhydrazinen. Im Stickoxyd existiert das anorganische Vorbild. Stickoxyd ist nur als Derivat des zweiwertigen Stickstoffs, als freies Radikal $\text{N}=\text{O}$ bekannt, wahrscheinlich ist es bei sehr tiefer Temperatur teilweise zu $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ polymerisiert (vgl. dazu S. 9), vielleicht in ganz geringem, nicht meßbarem Betrag auch unter gewöhnlichen Verhältnissen. Darauf hin würden einige Reaktionen deuten, an denen sich das Gas als Doppelmolekül beteiligt, insbesondere die oben (S. 27) erwähnte Isonitraminsynthese aus Stickoxyd und Enolaten.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Stickoxyd beginnt die merkbare Dissoziation der Tetraarylhydrazine im allgemeinen erst bei höherer Temperatur, und es waren eine Reihe vorbereitender Arbeiten nötig, um herauszufinden, durch welche Substituenten an den Benzolkernen der Zusammenhalt am Stickstoff geschwächt wird. Es ergab sich als Prinzip die Gesetzmäßigkeit, daß negative Substituenten (wie NO_2) der Dissoziation entgegen arbeiten, positive (wie CH_3 , OCH_3) sie dagegen erleichtern und daß weiterhin die o-Stellung besonders günstig in diesem Sinne wirkt. Die auf die Dissoziation hin untersuchten Hydrazine lassen sich ungefähr in folgende Reihe einordnen, die nach zunehmender Dissoziationstendenz aufgestellt ist:





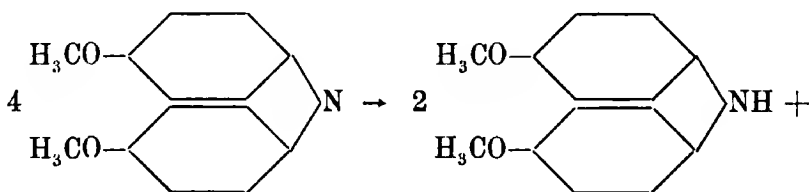
Die beiden ersten Hydrazine lassen kein Anzeichen einer Dissoziation erkennen, die folgenden dissoziieren in steigendem Maße, und die beiden letzten sind in ihren Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in die Radikale des zweiwertigen Stickstoffs



gespalten ¹⁾).

Wie die Tabelle lehrt, steht Tetrabiphenylhydrazin hinter Tetraphenylhydrazin zurück, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Kohlenstoff, wo das vollkommen dissoziierte Tribiphenylmethyl die Stammsubstanz bei weitem übertrifft ²⁾).

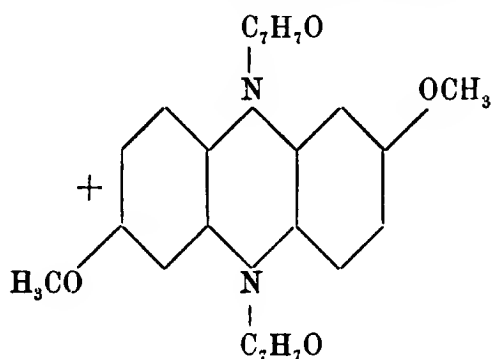
Die freien Radikale der Diarylstickstoffe sind nicht beständig, wie das Stickoxyd, oder wie in geringerem Maße das Triphenylmethyl. Sie verändern sich, namentlich bei erhöhter Temperatur, ziemlich rasch, und zwar in charakteristischer Weise. Ein Molekül gibt an ein zweites ein Atom Wasserstoff ab. Es entsteht Diarylamin, während der Torso ($\begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{Ar} \end{smallmatrix} > \text{N}$ minus H) sich zum Perazin polymerisiert ³⁾).



¹⁾ Wieland u. Lecher, Ber. 45, 2600 [1912].

²⁾ Schlenk, Weickel u. Herzenstein, Ann. 372, 1 [1910].

³⁾ Wieland u. Lecher, Ann. 392, 156 [1912].

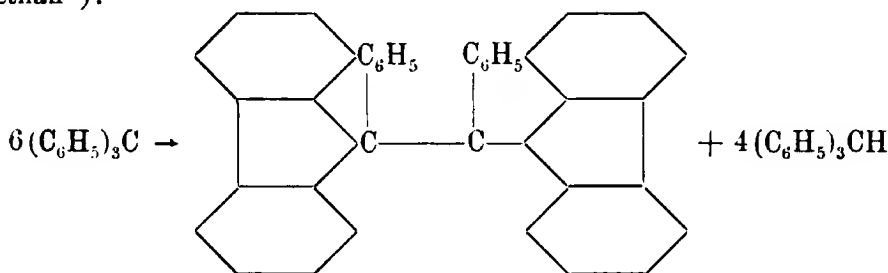


Wir sehen also die Perazine des vorhergehenden Kapitels auch ohne Mitwirkung von Reagentien aus den Tetraarylhydrazinen hervorgehen.

Diese Radikalveränderung scheint in ihrem Wesen für alle wasserstoffhaltigen Radikale typisch zu sein. Sie findet sich im einfachsten Fall beim Radikal Hydroxyl, das als entladenes Ion in seinem Zerfall in Sauerstoff und Wasser



der angenommenen Gesetzmäßigkeit Rechnung trägt. Auch die Veränderung des Triphenylmethyls ist eine wesensgleiche. Hier gibt das reduzierende Radikal zwei Atome Wasserstoff ab, indem es selbst zu Di-biphenylen-diphenyläthan polymerisiert wird; daneben bilden sich, entsprechend den 4 Atomen Wasserstoff, 4 Moleküle Triphenylmethan ¹⁾:



Die geschilderte Veränderung der Diarylstickstoffe erfolgt bei den Hydrazinen, die im mittleren Teil der Tabelle stehen, in siedendem Benzol oder Toluol innerhalb 10—30 Minuten. Man hat in der Geschwindigkeit, mit der das Hydrazin verschwindet, einen Maßstab für den Grad der Dissoziation bei der gewählten Temperatur, wobei die Voraussetzung gilt, daß die entstandenen freien Radikale mit gleich großer Schnelligkeit weiter verändert werden. Kalte Lösungen der mittleren Gruppe sind einige Zeit haltbar, aber nach einigen Wochen sind sie auch vollständig umgesetzt, und zwar in mehr oder weniger großem Umfang im vorge-

¹⁾ Schmidlin u. Garcia-Banús, Ber. 45, 1344 [1912].

brachten Sinn. Es muß also auch schon bei Zimmertemperatur eine wenn auch minimale Dissoziation vorliegen.

Die schon in der Kälte merkbar gespaltenen o-Tetratolyl- und p-Tetra-anisyl-hydrazine setzen sich in kalter Lösung schon im Verlauf weniger Stunden vollständig um.

Die äußerlich auffallendste Erscheinung bei der Dissoziation des Hexaphenyläthans ist die intensiv gelbe Färbung des freien Radikals gegenüber der Farblosigkeit des dimeren Kohlenwasserstoffs. Die Intensität der Farbe steigt mit der Temperatur, da mit ihr die Dissoziation zunimmt. Beim Erwärmen färben sich daher die Lösungen tiefer, beim Abkühlen hellen sie sich auf. Dieses subjektive Sehen des freien Radikals hat sich bei den Hydrazinen erst bei den zwei letzten Gliedern der Reihe verwirklichen lassen, weil hier die Dissoziation schon bei mittleren Temperaturen, die die Existenz des Diarylstickstoffs nicht so stark gefährden, genügend groß ist. Lösungen von Tetra-anisylhydrazin¹⁾ in Benzol, Chloroform oder Aceton sind schon bei Zimmertemperatur leicht hellgrün gefärbt; erwärmt man vorsichtig, so wird die Farbe intensiv saftgrün und geht dann bei raschem Abkühlen wieder nahezu ganz auf ihren ursprünglichen Ton zurück. Die Hydrazine der mittleren Gruppe dissoziieren, wie erwähnt, erst gegen 90° merkbar, und bei dieser Temperatur sind die auftretenden Radikale zu vergänglich, um sichtbar zu werden. Auch stören unvermeidliche, gefärbte Nebenprodukte in diesem Fall die optische Untersuchung. Aber auch in dieser Reihe wird die Dissoziation sichtbar, wenn die festen Substanzen bei der Temperatur der flüssigen Luft der Wirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt werden. Dabei färbt sich z. B. Tetraphenylhydrazin schon nach kurzer Bestrahlung intensiv grün. Beim Aussetzen der Bestrahlung verschwindet die Farbe wieder vollkommen. Der grüne Diphenylstickstoff, der unter den Stößen der Kathodenstrahlen an der Oberfläche der festen Substanz entsteht, legt sich dabei wieder zum farblosen Tetraphenylhydrazin zusammen. Das gleiche Phänomen tritt auch beim Hexaphenyläthan auf²⁾.

Außerdem lassen sich Dissoziationen farbloser Substanzen in farbige Einheiten nach einem Vorschlag von Piccard³⁾ optisch verfolgen, wenn man verschieden konzentrierte Lösungen, die die gleiche Stoffmenge enthalten, bei gleichem Querschnitt kolorimetrisch vergleicht. Nach einem allgemeinen Prinzip wächst der Dissoziationsgrad mit zunehmender Verdünnung. Wenn also eine Lösung vom Volumen A eine bestimmte An-

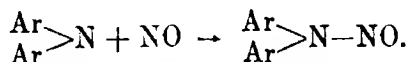
¹⁾ Wieland u. Lecher, Ber. 45, 2600 [1912].

²⁾ Unveröffentlichte Beobachtung (gemeinsam mit Herrn H. Lecher).

³⁾ Ann. 381, 347 [1911].

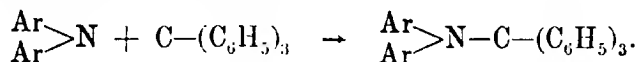
zahl farbiger Moleküle enthält, so wird sie bei der Verdünnung auf das Volumen 2A, entsprechend ihrem Dissoziationsgrad, an gespaltenen, farbigen Molekülen reicher werden. Und wenn man daher Lösungen von gleichem absolutem Gehalt, aber von verschiedener Konzentration auf ihre Absorption hin untersucht, derart, daß die gleiche Stoffmenge im Weg der durchfallenden Lichtstrahlen liegt, so wird die verdünntere Lösung stärker absorbieren. Mit Hilfe eines von Piccard eigens für derartige Zwecke konstruierten Kolorimeters ließ sich für Tetra-anisylhydrazin der scharfe optische Nachweis der Dissoziation in den farbigen (grünen) Dianisylstickstoff erbringen¹⁾.

Wie der molekulare Sauerstoff vermöge der Peroxydbildung die Triarylmethyle zu erkennen und zu charakterisieren gestattet, so dient gegenüber den sauerstoffbeständigen Diarylstickstoffen das Stickoxyd als Gruppenreagens. Es vereinigt sich mit ihnen glatt zu Diarylnitrosaminen:

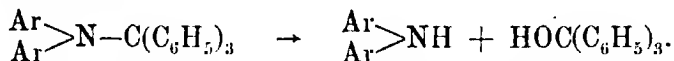


Tetra-anisylhydrazin absorbiert das Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, während die schwächer dissoziierten Hydrazine erst bei 80—100° die Reaktion eingehen. Man kann also bei der Temperaturgrenze, bei der die Dissoziation merklich wird, den freien Diarylstickstoff mit Stickoxyd abfangen, während er sich ohne dieses Reagens in der oben geschilderten Richtung zersetzt.

Wie mit Stickoxyd vereinigen sich die Diarylstickstoffe auch mit Triphenylmethyl, unter ganz ähnlichen äußeren Bedingungen. Auch diese Reaktion geht mit dem Dianisylstickstoff schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten vor sich, während die übrigen Hydrazine dazu der höheren Dissoziationstemperatur bedürfen. Die Reaktionsprodukte sind die Triphenylmethyl-diarylamine



Sie sind von großer Beständigkeit und zeigen erst bei hoher Temperatur (130—140°) Andeutung einer rückwärts gehenden Dissoziation. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie in Triphenylcarbinol und Diarylamin gespalten



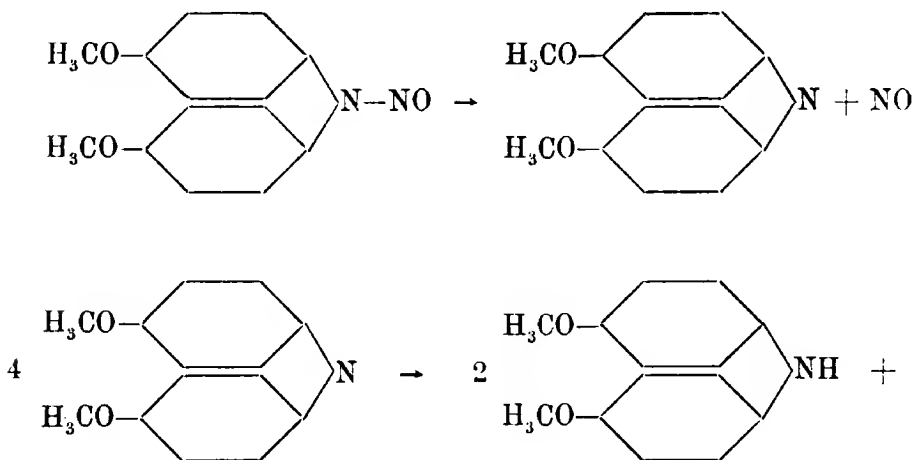
Von den drei freien Radikalen NO, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ sind nunmehr alle möglichen Kombinationen bekannt, wie die nachstehende

¹⁾ Noch nicht veröffentlicht (gemeinsam mit Herrn C. Müller).

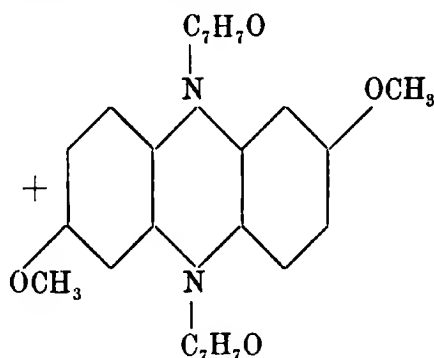
Tabelle zeigt. In Klammer finden sich die Temperaturen der merkbar beginnenden Dissoziation beigefügt.

	NO	$(C_6H_5)_3C$	$(C_6H_5)_2N$
NO	ON-NO (?) ($< -110^\circ$)	$(C_6H_5)_3C-NO$ (20°)	$(C_6H_5)_2N-NO$ (100°)
$(C_6H_5)_3C$		$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$ (0°)	$(C_6H_5)_3C-N(C_6H_5)_2$ (135°)
$(C_6H_5)_2N$			$(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2$ (90°)

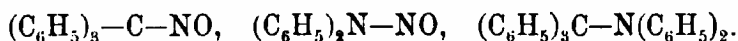
Die ungleich gepaarten Radikale sind alle durch direkte Vereinigung der Komponenten darstellbar und zeigen demgemäß eine geringere Dissoziationstendenz als die gleichartigen. Immerhin sind sie bei erhöhter Temperatur ebenfalls dissoziabel. So addiert sich Stickoxyd bei der beginnenden Dissoziation des Tetraarylhydrazins an den Diarylstickstoff, bei erhöhter Temperatur zerfällt aber das Diarylnitrosamin wieder in seine beiden Bestandteile zurück¹⁾. Dabei wird der Diarylstickstoff naturgemäß nicht in Form des Tetraarylhydrazins zurück-erhalten, sondern umgesetzt in Diarylamin und Perazin, z. B.



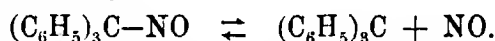
¹⁾ Wieland, Ann. **381**, 212 [1911]; Wieland u. Lecher, ebenda **392**, 164 [1912].



Wie die Tabelle oben lehrt, betätigt die restliche Valenz dem gleichen Radikal gegenüber die schwächste Bindekraft. Gegenüber den andersartigen Radikalen wird die Bindung fester, und zwar in der Reihenfolge



Mit diesen Erörterungen sollen die Stabilitätsverhältnisse der Radikalkombinationen nur grob qualitativ charakterisiert werden; es ist ja nicht einmal der Einfluß des Lösungsmittels dabei berücksichtigt. In quantitativer Hinsicht liegen bei den besprochenen Vereinigungen und Dissoziationen naturgemäß Gleichgewichte vor, deren dominierende Bestandteile der Reaktion die Prägung geben, die aber durch Aenderung der Konzentration auch im anderen Sinn verschoben werden können. Dies zeigt sich am deutlichsten beim Triphenyl-nitrosomethan¹⁾. In seiner Lösung besteht Gleichgewicht nach



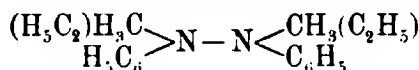
Vermindert sich die Konzentration des Stickoxyds infolge von Verdunstung, so geht die gepaarte Verbindung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes nach und nach vollständig in Triphenylmethyl und NO über, wenigstens bis auf den geringen Bruchteil, der mit dem gelösten Gas noch im Gleichgewicht steht.

12. Ueber die gemischt-aromatischen und aliphatischen ditertiären Hydrazine.

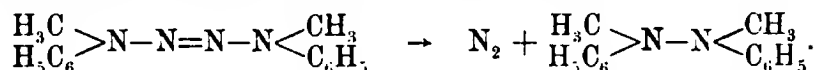
Die oben aufgestellte Dissoziationsreihe der Tetra-arylhydrazine mit dem vorläufigen Endglied des p-Tetra-anisylhydrazins läßt erwarten, daß ihre präparative Weiterführung Hydrazine mit noch stärkerer Neigung zum Zerfall liefern wird. Man wird hier zunächst an o-Tetra-anisylhydrazin und dann an die Amido-tetraphenylhydrazine zu denken haben. Wenn man die Ursache der wachsenden Dissoziationstendenz — Substitution durch positive Gruppen — allgemein faßte, so mußten die extremen Beispiele, die dieser Forderung entsprechen, die bis jetzt un-

¹⁾ Schlenk, Mair u. Bornhardt, Ber. 44, 1169 [1911].

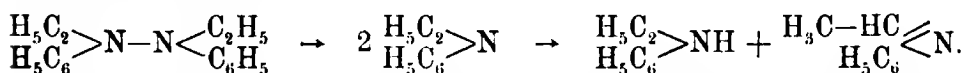
bekannten Tetra-alkylhydrazine, am meisten nach dieser Richtung hin verheißen. Die Zwischenglieder, die gemischt-aromatischen Hydrazine, von denen Dimethyl- und Diäthyl-diphenylhydrazin:



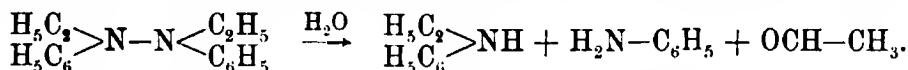
dargestellt und untersucht sind¹⁾, zeigen sich aber weniger zum Zerfall geneigt, als ihre rein aromatischen Vorläufer, und beweisen so, daß Ersatz von Phenyl durch Alkyl der Dissoziation nicht förderlich ist. Die beiden erwähnten Hydrazine sind nicht durch direkte Oxydation von Methyl- und Aethylanilin darstellbar, da hierbei komplizierte Farbstoffe entstehen. Sie lassen sich aber gewinnen durch Spaltung der entsprechenden Tetrazene, die von den asym. sekundären Hydrazinen aus verhältnismäßig leicht zugänglich sind (siehe S. 34). Die Spaltung der Tetrazene geht bei ziemlich hoher Temperatur (ca. 120–140°) vor sich, es wird Stickstoff entbunden, und die in Freiheit gesetzten Radikale (Phenylalkylstickstoff) vereinigen sich zum Hydrazin²⁾:



Dimethyl- und Diäthyl-diphenylhydrazin sind schwer flüssige Oele, die bei ca. 140° im Hochvakuum teilweise unzersetzt überdestilliert werden können. Teilweise dissoziieren sie aber bei dieser Temperatur, und die freien Radikale setzen sich nach dem erörterten Prinzip der Umwandlung wasserstoffhaltiger Radikale um in sekundäres Amin und Schiffsche Base:



Die Destillierbarkeit, in der sich eine bedeutende Beständigkeit bei hoher Temperatur ausdrückt, illustriert den festeren Zusammenhalt der gemischt-aromatischen Hydrazine gegenüber den rein aromatischen. Durch Säuren werden sie aber ebenfalls leicht gespalten, und zwar gibt Diäthyl-diphenylhydrazin hierbei Aethylanilin, Acetaldehyd und Anilin:



Auch hier entstehen aus dem Tetrazen neben Stickstoff, wie in der aromatischen Reihe, die gleichen Spaltungsprodukte³⁾. Die erste Beobachtung über die spaltende Wirkung von Säuren auf Hydrazine ist an

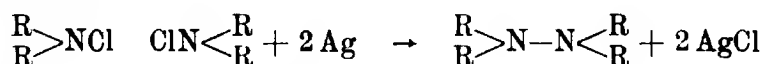
¹⁾ Wieland u. Fressel, Ann. 802, 135 [1912].

²⁾ Die gleiche Reaktion hatte schon früher vom Tetratolyltetrazen zum Tetratolyldiphenylhydrazin geführt (Ber. 41, 3506 [1908]).

³⁾ E. Fischer, Ann. 190, 324 [1879].

dem schon erwähnten Phenyl-trimethylhydrazin gemacht worden¹⁾; mit konzentrierter Salzsäure wurde eine rasche, nicht weiter untersuchte Veränderung beobachtet, Jodmethyl spaltete Dimethylanilin ab.

Der Uebergang in die rein aliphatische Gruppe hat bis jetzt noch keine abschließenden Ergebnisse gebracht. Da man das Hydrazin nicht bis zur Tetraalkylverbindung hinauf alkylieren kann, ist man auch hier auf den Weg der N—N-Synthese verwiesen. Aber weder die Spaltung der Tetraalkyltetrazene²⁾ noch die nach verschiedenen Methoden versuchte Paarung des Stickstoffs durch Umsetzung von Dialkyl-chloraminen mit Metallen³⁾:



ließ das Ziel erreichen. Statt der erwarteten Tetraalkylhydrazine gewann man meist die sekundären Amine und die Schiffschen Basen (Alkyliden-amine), also die beiden typischen Derivate, die aus der intermolekularen Veränderung der Radikale $\text{R} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \text{N}$ hervorgehen. Der Schluß, daß deshalb die Tetraalkylhydrazine sehr stark dissoziiert sein müßten, entbehrt der inneren Wahrscheinlichkeit angesichts der zurückgetretenen Dissoziationsspannung der gemischt-aromatischen Hydrazine. Er ist aber auch durch die Reaktionserscheinungen nicht gegeben. Denn aus der Tatsache, daß die Dialkylstickstoffradikale, die sicherlich primär entstehen, sich außerordentlich rasch zersetzen, folgt noch nicht, daß die Tetraalkylhydrazine weitgehend dissoziiert sein müssen. Es braucht nur die Zerfallsgeschwindigkeit größer zu sein, als die Geschwindigkeit der Polymerisation, um die gefundene Tatsache ausreichend zu erklären, ohne daß irgendwelche Beziehungen zur Stabilität der Tetraalkylhydrazine sich dabei ergeben. Daß das Radikal des Dialkylstickstoffs bei den obigen Reaktionen intermediär auftritt, ließ sich bei der Spaltung der Tetrazene beweisen. Bei Gegenwart von Stickoxyd konnte es (bei $\text{H}_5\text{C}_2 \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{N}$, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$, $\text{H}_5\text{C}_6 - \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 - \text{CH}_2 \\ \text{H}_5\text{C}_6 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$) in Mengen von 5—25 % der Theorie als Nitrosamin festgehalten werden.

Uebrigens ist neuerdings die Synthese von Tetrabenzylhydrazin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N} - \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ durch Benzylierung des Tribenzylhydrazins mit Hilfe von Benzylbromid möglich gewesen⁴⁾. Seine Eigenschaften

¹⁾ Harries, Ber. 27, 701 [1894].

²⁾ Wieland u. Fressel, Ann. 392, 133 [1912].

³⁾ Willstätter u. Kahn, Dissert. von Kahn, München 1904, 85; Wieland u. Fressel, a. a. O.

⁴⁾ In einer noch nicht veröffentlichten, gemeinsam mit Herrn E. Schamberg ausgeführten Untersuchung.

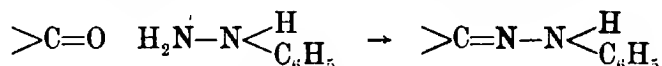
stützen die ausgesprochene Vorhersage über die Natur der rein aliphatischen ditertiären Hydrazine in hohem Maße. Tetrabenzylhydrazin wird selbst durch konzentrierte Schwefelsäure kaum gespalten (in Dibenzylamin, Benzylamin und Benzaldehyd); es destilliert trotz seines hohen Siedepunktes im Vakuum fast unzersetzt. Durch stundenlanges Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird es so gut wie gar nicht angegriffen. Konzentrierte Salzsäure wirkt bei 160° im Einschlußrohr überraschenderweise derart, daß die vier Benzylgruppen als Benzylchlorid vom Stickstoff abgerissen werden; das Hydrazinsystem bleibt intakt und wird in Gestalt von Hydrazinchlorhydrat vorgefunden¹⁾.

Die beiden Stickstoffatome sind demnach in dem neuen ditertiären Hydrazin, dessen Konstitution sich aus der Spaltung mit Salzsäure einwandfrei ergibt, mit beispielloser Festigkeit aneinander gebunden.

¹⁾ Die gleichartige Zerlegung des Tribenzylhydrazins hat schon Franzen, J. pr. Chem. 84, 138 [1911], beschrieben.

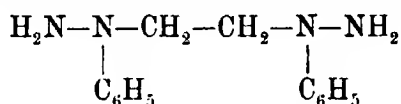
II. Die Hydrazinderivate der Aldehyde und Ketone.

Als bald nach der Entdeckung des Phenylhydrazins hat Emil Fischer auch seine Fähigkeit erkannt, mit Substanzen, die eine reaktionsfähige Carbonylgruppe enthalten, sich unter Wasseraustritt zu vereinigen.

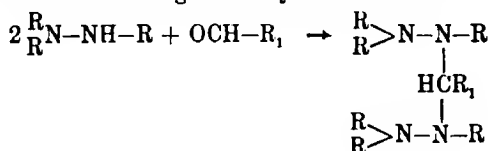


Diese Hydrazonbildung kommt dem Hydrazin selbst und allen Hydrazinen mit einer primären NH_2 -Gruppe zu, der zweite Stickstoff kann mit allen möglichen anderen Gruppen besetzt sein¹⁾.

Die Geschwindigkeit der Vereinigung ist im allgemeinen bei den Aldehyden größer als bei den Ketonen. Im Laufe der Zeit ist die Hydrazonreaktion zu einem sehr wichtigen diagnostischen Hilfsmittel geworden, weil die meisten Hydrazone in Wasser schwer löslich sind, häufig gut kristallisieren und daher leicht lösliche oder flüssige Aldehyde oder Ketone aus einer Lösung oder einem Gemenge herauszuholen gestatten. Es ist bekannt, welche unschätzbaren Dienste das Phenylhydrazin in der glänzenden Durchforschung der Zuckergruppe geleistet hat. An Stelle des Phenylhydrazins hat man vielfach seine Derivate, wie p-Brom- und p-Nitrophenylhydrazin, die Naphtylhydrazine, Methylphenylhydrazin u. a. herangezogen. Zu erwähnen sind hier außerdem auch die Dihydrazine, das Aethylendiphenylhydrazin²⁾

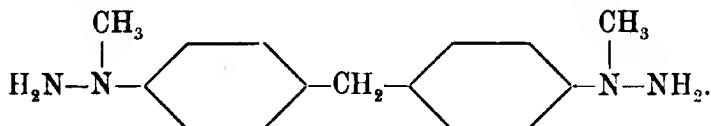


¹⁾ Nur in vereinzelten Fällen hat man auch eine Kondensation von Aldehyden mit einer sekundären Hydrazingruppe angetroffen, die natürlich nicht zu einem Hydrazon, sondern zu einem homologen Bis-hydrazin führt:



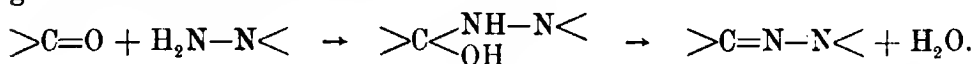
²⁾ Michaelis u. Burchard, Ann. 254, 115 [1889].

und das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin¹⁾



Sie reagieren mit Aldehyden und Ketonen mit einem so großen Geschwindigkeitsunterschied, daß dadurch in vielen Fällen eine Unterscheidung oder auch Trennung der beiden Gruppen möglich wird.

Auf den Mechanismus der Hydrazinkondensation ist zweifellos folgendes Schema anzuwenden:

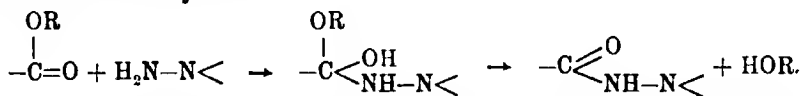


Es handelt sich also um eine Reaktion, bei der außer einer reaktiven C=O-Gruppe — die Carbonsäuren besitzen sie stark abgeschwächt²⁾ — beweglicher Wasserstoff im Spiel ist. Die Aldolkondensation ist ihr vergleichbar³⁾. Auch die Reaktionen des Ammoniaks und der Amine mit Carbonylverbindungen verlaufen gleichartig, nur mit viel geringerer Geschwindigkeit. Dem Hydrazin und seinen Derivaten läßt sich höchstens das Hydroxylamin an die Seite stellen, das in der Beweglichkeit des Wasserstoffs auch die Disposition zu rascher Kondensation mit Aldehyden und Ketonen besitzt.

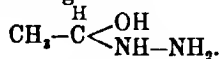
Alle Verbindungen mit der Gruppe $>\text{C}=\text{N}-$ zeigen gegenüber denen mit einfach gebundenem Stickstoff den prinzipiellen Unterschied, daß sie durch Wasser mehr oder weniger leicht in die Komponenten $>\text{C}=\text{O}$ und $\text{H}_2\text{N}-$ zurückgespalten werden. Diese hydrolytische Zerlegung führt

¹⁾ J. v. Braun, Ber. 41, 2169 [1908].

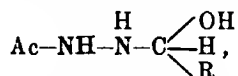
²⁾ Dagegen tritt sie in den Estern deutlich hervor. Denn die Bildung der Säureamide, Hydrazide usw. ist auch nur vom Gesichtspunkt einer Addition aus zu verstehen. Für die Hydrazide:



³⁾ Im „Aldehydhydrazin“ hat R. Stollé (Ber. 44, 1134 [1911]) das Analogon des Aldehydammoniaks dargestellt:

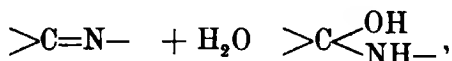


Es ist, wie dieses, trimolekular. Derselbe Autor hat bei der Kondensation von Säurehydraziden mit Aldehyden auch in einigen Fällen die primären Additionsprodukte:

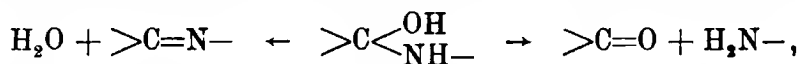


festgehalten (J. pr. Chem. 70, 394). Vgl. auch Dimroth u. Zöppritsch, Ber. 35, 984 [1902], wo die Hydrate der Schiffschen Basen behandelt sind.

jedenfalls über eine Additionsverbindung von Wasser an die Doppelbindung



über das gleiche Zwischenprodukt, das auch bei der Bildung angetroffen wurde. Da es demnach nach beiden Richtungen hin zerfallen kann



so stellt die Bildung und Spaltung der Azomethine und hier im speziellen der Hydrazone eine Gleichgewichtsreaktion dar, die sich in ihrem Verlauf gemäß dem Schema $>\text{CO} + \text{H}_2\text{N}-\text{N}< \rightleftharpoons >\text{C}=\text{N}-\text{N}< + \text{H}_2\text{O}$ durch Konzentrationsänderungen beeinflussen läßt. Im Gleichgewicht dominiert nach den allgemeinen qualitativen Erfahrungen die rechte Seite der Gleichung. Die Spaltung der Hydrazone, den Gang obiger Reaktion von rechts nach links, erreicht man, wie bei allen Azomethinen, mit Säuren. Dabei spielt einmal deren beschleunigende Funktion eine Rolle, sei es, daß das undissoziierte Molekül oder die Wasserstoffionen katalytisch wirken; dann aber entzieht die überschüssige Säure das abgespaltene Hydrazin durch Salzbildung jeweils dem Gleichgewicht, das so zugunsten der gewollten Verseifung gestört wird.

Ueber die Kinetik der Phenylhydrazonbildung im besonderen liegen folgende Untersuchungen vor. Petrenko-Kritschenko hat festgestellt¹⁾, daß die Geschwindigkeit der Reaktion bei cyclischen Ketonen größer ist, als bei solchen mit offener Kette. U. Grassi²⁾ hat den Verlauf der Phenylhydrazonbildung beim 1-Menthon in Gegenwart von wenig Salzsäure als Katalysator polarimetrisch verfolgt und kommt zu dem höchst auffallenden Ergebnis, daß sie nach Art einer monomolekularen Reaktion vor sich gehe. Dies würde darauf hinweisen, daß die Anhydrierung des Zwischenprodukts das Objekt der Messungen bildet, wobei freilich die recht unwahrscheinliche Voraussetzung zu machen wäre, daß die Addition von Phenylhydrazin an das Keton mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolge. Bedauerlicherweise ist in der Arbeit die Reaktionsordnung nicht durch Bestimmung der Konstanten bei geänderter Konzentration der reagierenden Stoffe kontrolliert worden. Bei anderen Ketonen wurde als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit — es dienten schwache Säuren wie Salicylsäure als Katalysatoren — benützt. Auch hier wurden beim Einsetzen der beobachteten Werte in die logarithmische Gleichung, die für die monomolekulare Reaktion gilt, Konstanten erhalten. Wir geben

¹⁾ Chem. Centr. 1903, I, 1129; 1903, II, 491.

²⁾ Gazz. 40, II, 139 [1910].

sie im folgenden wieder, um das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Aldehyde und Ketone zu demonstrieren.

Aldehyde	C.	Ketone	C.
Benzaldehyd	0,35	Aceton	0,122
o-Oxybenzaldehyd . . .	0,416	Methylpropylketon . . .	0,0228
m- " . .	0,194	Methylisopropylketon . .	0,0144
p- " . .	0,023	Pinakolin	0,0043
Anisaldehyd	0,061		

Bei den Oxybenzaldehyden übt die verschiedene Stellung des Hydroxyls einen der Art nach ungewohnten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, bei den Ketonen erzeugen verzweigte Ketten eine auffallende Verzögerung.

In welcher Weise die Geschwindigkeit der Hydrazonbildung gegenüber dem gleichen Aldehyd von der Natur des Hydrazins abhängt, läßt sich nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nur in ganz groben Umrissen angeben. Nach den Angaben, die man hie und da in der Literatur findet und nach einzelnen eigenen Erfahrungen scheint es, als ob die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Basizität der Hydrazine abnehme. So setzen sich Hydrazin und seine aliphatischen Abkömmlinge auch in Lösung schon in der Kälte sehr schnell um, während die Arylhydrazine und die Säurederivate längere Einwirkungszeit oder erhöhte Temperatur brauchen. Die Verseifung geht bei den einfachen und den Alkylhydrazonen meist rasch und glatt vonstatten, während sie in der aromatischen Reihe häufig auf große Schwierigkeiten stößt. Vielfach bildet hierbei die geringe Löslichkeit oder eine Veränderung nach anderer Richtung das hindernde Moment.

Die einfachen Hydrazone $>C=N-NH_2$ und diejenigen, die sich von aliphatischen Hydrazinen ableiten, besitzen noch eine merkliche Basizität; bei den Arylhydrazonen ist sie auf ein Minimum gesunken. Ueber die Hydrierung der Hydrazongruppe vgl. man das folgende besondere Kapitel.

Die Systematik des Hydrazongebiets ist, mit Ausnahme einiger bedeutungsloser Teile, vorzüglich ausgebaut. Bei dem Reichtum an Reaktionen und der Verschiedenheit einzelner Klassen empfiehlt es sich, eine Gliederung vorzunehmen und zuerst die Derivate des Hydrazins (1) selbst zu behandeln. Das sind a) die Hydrazone $>C=N-NH_2$ und b) die Produkte der weitergehenden doppelseitigen Hydrazonbildung, die Azine $>C=N-N=C<$ (Aldazine und Ketazine). Dann kommen die Alkyl- und Arylhydrazone (2). Ueber einige unwichtige Begleiter ragen hier die Arylhydrazone hoch empor, so daß dieses Kapitel fast ausschließlich die vielgestaltigen Reaktionen der Phenylhydrazone

zum Inhalt hat. Die Beziehungen zwischen Hydrazonen und Azokörpern $>\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{R} \rightarrow >\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ werden in einem anschließenden Kapitel gesondert behandelt.

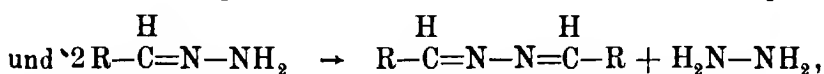
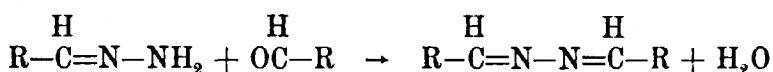
1. Die Hydrazone und Azine.

Wie schon erwähnt wurde, ist die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde gegenüber dem Hydrazin erheblich größer als die der Ketone.

Und da auch die zuerst entstehenden Aldehydhydrazone $\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{NH}_2$ noch mit großer Geschwindigkeit weiter reagieren, so entstehen in vielen

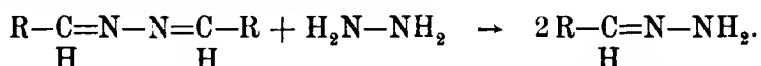
Fällen als direkte Produkte die Aldazine $\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{N}}=\text{C}-\text{R}$.

Man erhält sie zumeist auch bei Anwendung von äquimolekularen Mengen von Hydrazinhydrat und Aldehyd, und zwar deshalb, weil die Hydrazone sehr leicht unter Abspaltung von Hydrazin in sie übergehen. Es führen also die zwei Reaktionen:



zu dem im System Aldehyd—Hydrazin begünstigten Aldazin.

Die zweite Reaktion ist umkehrbar.



Es besteht zwischen Hydrazon einerseits, Aldazin und Hydrazin andererseits ein Gleichgewicht, das man durch Erhöhung der Hydrazinkonzentration zugunsten des Hydrazons verschieben kann. Daraus ergibt sich in der Umsetzung von Aldazin mit viel Hydrazinhydrat eine präparativ wichtige Methode für die Darstellung der Hydrazone¹⁾.

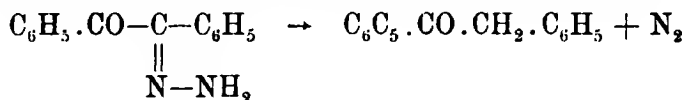
Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Ketohydrazonen. Hier verläuft die Reaktion wesentlich langsamer und bedarf in der aromatischen Reihe, z. B. beim Benzophenon, ziemlich hoher Temperatur. Dabei entsteht nur das Hydrazon, das hier im Gleichgewicht stark überwiegt. Erst beim stärkeren Erhitzen mit einem weiteren Molekül Keton wird es in das Ketazin übergeführt.

Die Hydrazone der beiden Gattungen sind in der aliphatischen Reihe ziemlich starke, in der aromatischen schwächere Basen, die durch Säuren leicht wieder zurückgespalten werden. Die aromatischen Azine haben neutralen Charakter. Sie sind in der Aldehydreihe ebenfalls leicht zerlegbar, die am gründlichsten untersuchten aromatischen Ketazine werden schwieriger

¹⁾ Curtius u. Franzen, Ber. **35**, 3234 [1902].

gespalten. Mit trockenem Chlorwasserstoff oder konzentrierter Schwefelsäure geben sie tiefer gefärbte, unbeständige Salze (Halochromie). Die Hydrazone sind farblos, die aromatischen Azine dagegen sind in ihren einfachen Vertretern meist schwach farbig.

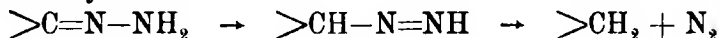
Manche Hydrazone spalten sich beim trockenen Erhitzen¹⁾ oder beim Erhitzen mit Aetzkali²⁾ oder Natriumäthylat in Stickstoff und die entsprechende Methylenverbindung, z. B. Benzilhydrazon:



Diese Reaktion schließt die Reduktion einer Ketogruppe in sich und ist auch bei Synthesen in diesem Sinne benützt worden³⁾. Da die primären Hydrazone bei vorsichtiger Oxydation auch Stickstoff und Kohlenwasserstoff geben (siehe S. 16 u. 21), höchst wahrscheinlich über die Zwischenphase des Diimins:

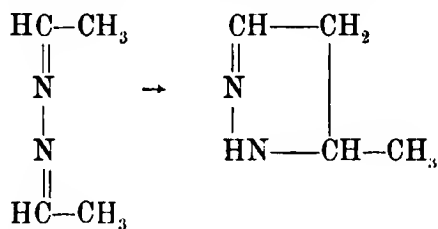


so wird man wohl hier als treibendes Moment ebenfalls eine Umlagerung zum gleichen System:



annehmen dürfen. Dieser katalytische Zerfall der Hydrazone durch absolut alkoholische Natriumäthylatlösung hat in jüngster Zeit durch L. Wolff⁴⁾ eine genaue Ausarbeitung erfahren als Methode zur Ueberführung von Aldehyden und Ketonen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Aldazine und Ketazine der Fettreihe, die neben der Azingruppe mindestens ein Methyl enthalten, erleiden durch organische Säuren⁵⁾ — in Anwendung kam zuerst Maleinsäure — und auch durch Mineralsäuren⁶⁾ eine Umlagerung zu den isomeren, stark basischen Pyrazolinen:



¹⁾ Curtius u. Kastner, J. pr. Chem. **83**, 216 [1911]; Staudinger u. Kupfer, Ber. **44**, 2194 [1911].

²⁾ Kishner, Chem. Centr. **1911**, II, 363 1925.

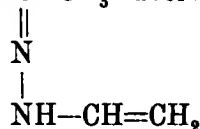
³⁾ Knorr u. Heß, Ber. **44**, 2758 [1911]; Ber. **45**, 2626, 2631.

⁴⁾ Ann. **394**, 86 [1912]; siehe auch Knorr u. Heß, a. a. O.

⁵⁾ Curtius u. Försterling, Ber. **27**, 770 [1894]; Curtius u. Zinkeisen, J. pr. Chem. **58**, 310 [1898].

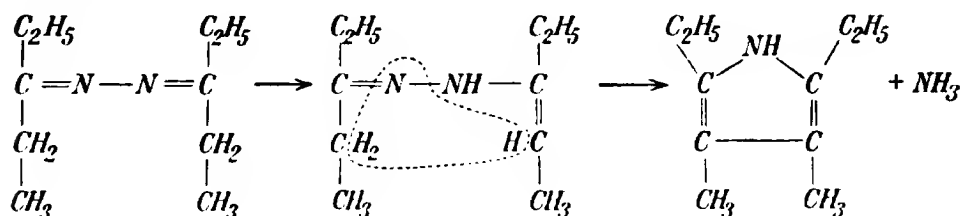
⁶⁾ Franke, Monatshefte **20**, 855 [1899]; Frey u. Hofmann, ebenda **22**, 762 [1901].

Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß bei dieser Reaktion die den Azinen isomeren Vinylhydrazone $\text{HC}-\text{CH}_3$ überschritten werden ¹⁾,



die durch die Lage der Doppelbindungen besonders zum Ringschluß disponiert erscheinen.

Auf Grund einer solchen Umlagerung gewinnt auch die von Piloty ²⁾ entdeckte Pyrrolsynthese aus Ketazinen Analogie mit der Fischer'schen Indolreaktion. Das Ketazin vom Diäthylketon gibt in der Chlorzinkschmelze unter Austritt von Ammoniak $\alpha\alpha'$ -Diäthyl- $\beta\beta'$ -Dimethylpyrrol.



Beide Arten von Hydrazonen, die der Aldehyde, wie die der Ketone, sind leicht oxydierbar, eine Reaktion, die ein ganz besonderes Interesse beansprucht und die kurz historisch behandelt werden soll. Curtius hat bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Hydrazone neben den Verbindungen vom normalen Typus in einigen Fällen Einwirkungsprodukte von scheinbar anderer Art erhalten. Das Derivat des Benzils unterschied sich von den vorher untersuchten Hydrazonen ganz charakteristisch durch sein Verhalten bei der Oxydation. Dabei geht es in einen Diazokörper $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}=\text{N}$ über, während die



übrigen Hydrazone sich über sehr labile Zwischenprodukte, die als Tetrazone $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{R})_2$ aufgefaßt wurden, unter Stickstoffentwicklung zu Azinen umsetzten.

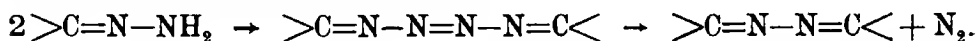
Demgemäß schrieb Curtius dem Derivat des Benzils als „Hydrazibenzil“ die cyclische Struktur $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{HN}-\text{NH}$ zu, die den Uebergang



¹⁾ Vgl. dazu die Tautomerie zwischen Iminoacetessigester und Amino-crotonester $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})=\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$ und $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{COOR}$.

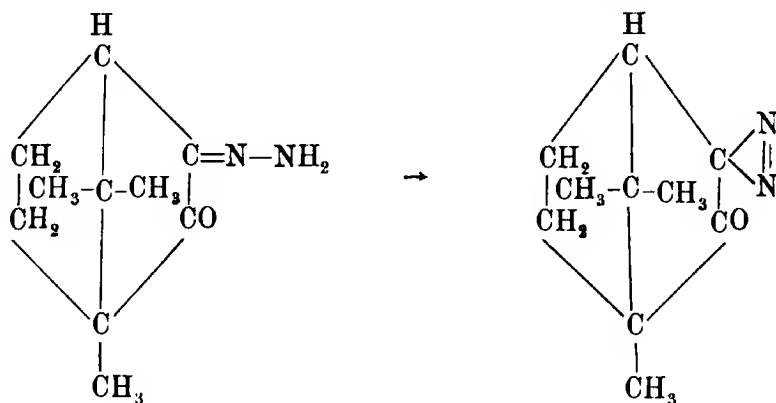
²⁾ Ber. 48, 489 [1910].

zum „Azibenzil“ (Diazodesoxybenzoïn) klar zur Anschauung brachte, während die Oxydationsreaktion der normalen Hydrazone nach dem folgenden Schema formuliert wurde:



Die Auffassung dieser Verhältnisse hat sich neuerdings geändert. Forster und Zimmerli¹⁾ konnten die beiden isomeren Hydrazone des Kampherchinons durch Oxydation in Diazokampher verwandeln und gelangten umgekehrt durch Reduktion des Diazokampfers wieder zu den Hydrazonen zurück. Von diesen Hydrazonen könnte höchstens das eine die Hydraziverbindung sein, das andere muß ein Hydrason sein. In Wirklichkeit sind beide (stereoisomere) Hydrazone, da sie durch Kondensation mit einem zweiten Molekül Kampherchinon zu Kampherchinonazin, mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung zusammentreten.

Da also ein echtes Hydrason zur Diazoverbindung oxydierbar ist:

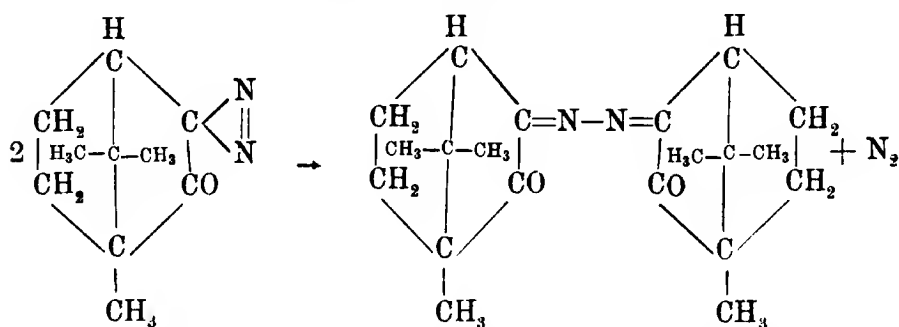


so vermuten die zitierten Autoren, daß auch die Hydraziverbindungen von der Art des Hydrazibenzils echte Hydrazone, und daß die labilen vermeintlichen Tetrazone, die bei der Oxydation von Benzophenonhydrazon, Benzalhydrazon und ähnlichen intermediär auftreten, nichts anderes als unbeständige Diazokörper seien. Für diese Gleichsetzung spricht auch die Tatsache, daß Hydrazibenzil sich mit Benzil zu Benzilketazin kondensieren läßt²⁾, also eine typische Hydrasonreaktion eingeht. Daß auch beständige Diazokörper unter Stickstoffverlust in Ketazine übergehen können, zeigt die von Angeli am Diazokampher festgestellte Umsetzung³⁾. Zwei Moleküle dieses Diazoketons geben beim Erhitzen, genau so wie die labilen, vorhin berührten Diazokörper, Kampherchinonketazin und Stickstoff:

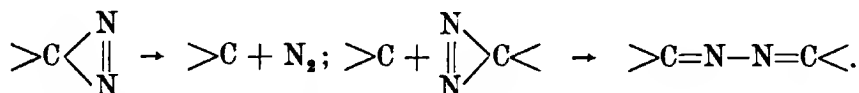
¹⁾ Chem. Soc. **97**, 2156 [1910].

²⁾ Curtius u. Kastner, J. pr. Chem. **83**, 216 [1911].

³⁾ Gazz. chim. **24**, II, 44 [1894].



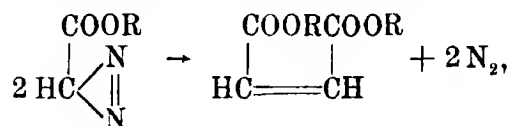
Den Mechanismus dieser Spaltungen von Diazokörpern erklären Staudinger und Kupfer, die sich, anscheinend ohne Kenntnis der Forsterschen Arbeit, ausführlich mit dem vorliegenden Thema beschäftigt haben ¹⁾, durch die sehr plausible, schon von Angeli ²⁾ vertretene Annahme einer primären Methylendissoziation:



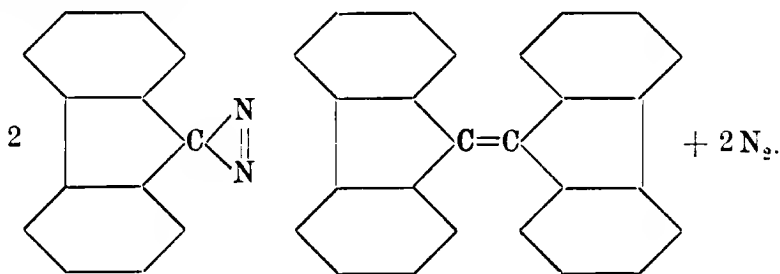
Die Entstehung von Ketazin ist dann möglich, wenn die Geschwindigkeit der Addition größer ist als die der Zersetzung des Diazokörpers (1. Art der Selbstzersetzung von aliphatischen Diazoverbindungen).

Häufig führt die Reaktion auch unter andersartiger Absättigung der Methylenvalezen zu stickstofffreien Endprodukten:

2. Es entsteht durch Polymerisation das entsprechende Aethylen. So gibt Diazoessigester neben Stickstoff Fumarsäureester ³⁾:



Diazofluoren ⁴⁾ gibt den roten Kohlenwasserstoff von Graebe, das Dibiphenyläthylen:



¹⁾ Ber. 44, 2197 [1911].

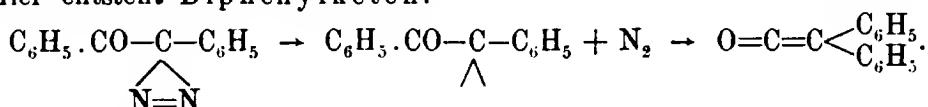
²⁾ A. a. O. S. 48.

³⁾ Loose, J. pr. Chem. 79, 508 [1909]; Darapsky, Ber. 43, 1112 [1910].

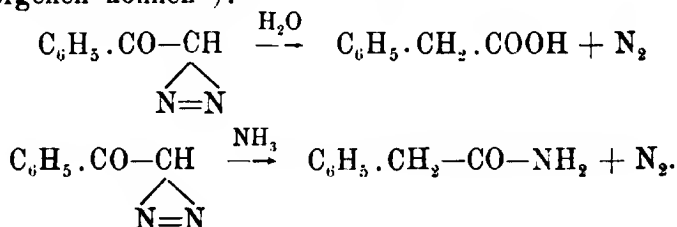
⁴⁾ Staudinger u. Kupfer, A. a. O. S. 2201.

In einem Fall, beim p-Dimethoxydiphenyldiazomethan ließ sich der Zerfall nach den beiden Richtungen 1) und 2) leiten¹⁾. Bei tiefer Temperatur entsteht das Ketazin, bei erhöhter das Aethylenderivat. Hier besitzen offenbar die beiden Reaktionen stark verschiedene Temperaturkoeffizienten, so daß durch Temperaturänderung eine Verschiebung der Geschwindigkeiten möglich wird.

3. Das Methylen stabilisiert sich intramolekular mit Hilfe einer Umlagerung. Diesen interessanten Fall hat Schröter²⁾ bei der Zersetzung des Diazodesoxybenzoin („Azibenzils“ von Curtius) konstatiert. Hier entsteht Diphenylketen:

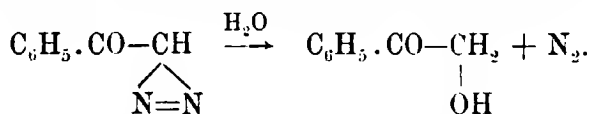


Auf der gleichen Umlagerung beruht die Beobachtung von L. Wolff, nach der Diazoketone mit primärer Diazogruppe (Diazacetone, Diazoacetophenon) unter der katalytischen Mithilfe von Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser in die entsprechenden Säuren, mit Ammoniak in deren Amide übergehen können³⁾:



Die Valenzlücke in dem Primärprodukt $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} - \underset{\wedge}{\text{CH}}$ schließt sich auch

hier unter Ketenbildung: $\text{CO}=\text{C} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}$, das dann nach den bekannten Arbeiten Staudingers Wasser oder Ammoniak auлагt. Besonders interessant ist hier die Tatsache, daß durch kochendes Wasser ein normaler Uebergang in die Ketonalkohole herbeigeführt wird:



Einen Spezialfall des intramolekularen Ausgleiches hat Angeli bei der Zersetzung des Diazokampfers gefunden⁴⁾. Als stickstofffreies Produkt tritt Camphenon auf. Hier erlaubt die benachbarte CH-

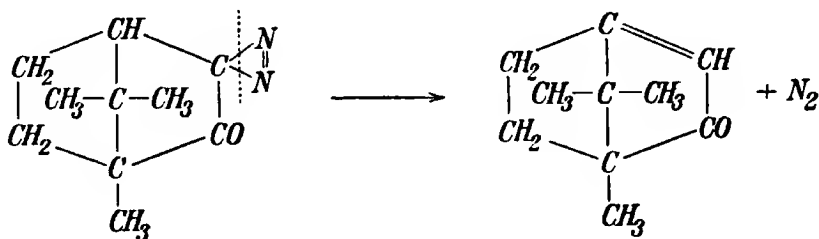
¹⁾ Ebenda.

²⁾ Ber. 42, 2345 [1909].

³⁾ Ann. 394, 25 [1912].

⁴⁾ Gazz. 24, II, 322 [1894]; vgl. auch die Spaltung des Diazobernsteinsäureesters, S. 107.

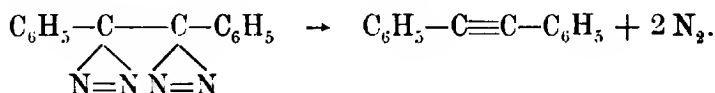
Gruppe die Absättigung der beiden freien Valenzen durch eine Kohlenstoffdoppelbindung.



4. Verbindungen mit zwei benachbarten Diazogruppen können Acetylene geben; die Gruppe $\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}$ wird zu $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$.

$\begin{array}{c} \wedge \quad \wedge \\ \text{Bi-diazodibenzyl} \end{array}$

gibt Tolan¹⁾:



Bei der Oxydation der Hydrazone entscheidet also über das Endprodukt der Charakter der mit der unten vorgebrachten Einschränkung immer primär auftretenden Diazoverbindung. Ist sie stabil, so bleibt die Reaktion bei ihr stehen (Diazokampher, Diazofluoren, „Azibenzil“ u. a.), ist sie zersetzlich, so erhält man das bei niedriger Temperatur begünstigte Produkt der ersten Sekundärreaktion, das Azin (Benzophenonhydrazon, Benzalhydrazon, Acetophenonhydrazon u. a.). Daneben scheint aber auch eine direkte Oxydation der Hydrazone zu den Ketazinen vorzukommen, die nach dem Schema der von Curtius zuerst geäußerten Auffassung über die Tetrazone ihren Weg nehmen dürfte²⁾. Denn Fluorenonhydrazon wird durch Quecksilberoxyd und wenig Jod zu Fluorenonketazin oxydiert³⁾, während Diazofluoren unter den gleichen Bedingungen keine Spur Ketazin liefert.

Für die Reduktion der Diazokörper zu den Hydrazonen liegt übrigens außer der angeführten Reaktion in der Kampherreihe seit langem das klassische Beispiel des Diazoessigesters vor. Sein Reduktionsprodukt, der Hydrazinessigester⁴⁾, ist nach der jetzigen Anschauung nichts anderes als das

¹⁾ Curtius u. Thun, J. pr. Chem. **44**, 186 [1891]; Curtius u. Kastner, J. pr. Chem. **83**, 217 [1911].

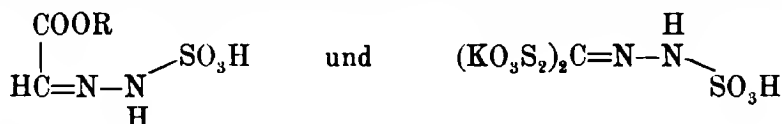
²⁾ Curtius u. Rautenberg, J. pr. Chem. **44**, 198 [1891]; Staudinger und Kupfer, Ber. **44**, 2208 [1911]; Darapsky.

³⁾ Wieland u. Roseeu, Ann. **381**, 231 [1911].

⁴⁾ Curtius, J. pr. Chem. **44**, 554 [1891]; Jay u. Curtius, Ber. **27**, 775 [1894] siehe auch Wolff, Ann. **394**, 32 [1912].

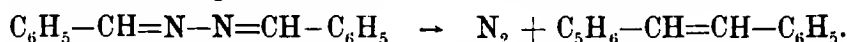
Hydrazon des Glyoxylesters: $\begin{array}{c} \text{COOR} \\ | \\ \text{HC}=\text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$. Ebenso sind die durch An-

lagerung von Sulfid an Diazoessigester und Diazomethandisulfosäure erhaltenen „Sulfohyrazimethylene¹⁾“ wahrscheinlich als Hydrazonsulfonsäuren

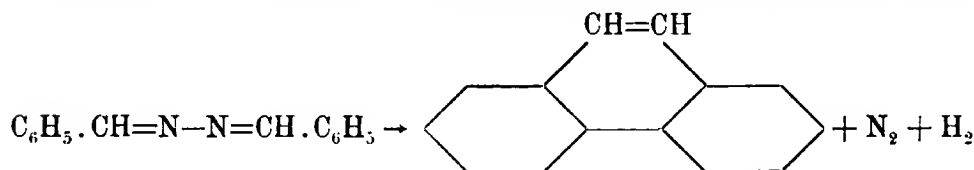


zu betrachten.

Die Zersetzung der Azine. Obwohl, wie oben dargetan wurde, die Azine als recht beständige Substanzen häufig die Endprodukte bei dem Zerfall von Diazoverbindungen bilden, werden sie doch — in der Gruppe der aromatischen Aldazine — bei höherer Temperatur (ca. 300°) unter Verlust ihres Stickstoffs weiter verändert. Benzalazin spaltet sich dabei ziemlich glatt in Stickstoff und Stilben²⁾.



Die Gruppe $=\text{N}-\text{N}=\mathbf{\text{}}$ ähnelt bei dieser Dissoziation stark der Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$, wie überhaupt die Reaktion in ihrem ganzen Verlauf an den früher behandelten Zerfall der aliphatischen Azokörper erinnert. Neuere Untersuchungen über den Gegenstand³⁾ haben durch Isolierung von Phenanthren und durch den Nachweis von Ammoniak das Reaktionsbild vervollständigt. Dabei wirkt der Wasserstoff, der bei der Phenanthrensynthese



aus den beiden Orthostellungen frei wird, als Ammoniakbildner. Die Ausdehnung der Spaltungsreaktion auf alle möglichen Substitutionsprodukte des Benzalazins hat ferner einige Beziehungen über die Abhängigkeit der Zerfallstemperatur und der Ausbeute an Stilbenen von der Natur und von der Stellung der einzelnen Substituenten ergeben, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Bemerkenswert ist vielleicht noch, daß asymm. Aldazine, wie *p*-Methylbenzalazin, nur die asymm. Stilbene lieferten.

$\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2$,
während man aus der Polymerisation der gleichartigen Methylene nebenbei auch symmetrisches Stilben

¹⁾ v. Pechmann, Ber. 28, 1898; v. Pechmann u. Mauck, ebenda 2374 [1895].

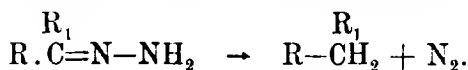
²⁾ Curtius u. Jay, J. pr. Chem. 39, 45 [1889]; Bouveault, Bull. 17, 44 [1901].

³⁾ Pascal u. Normand, Bull. 9, 1029, 1059 [1911]; 11, 21 [1912].

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ erwarten könnte.

Die Azine aliphatischer Aldehyde sind der Reaktion nicht zugänglich.

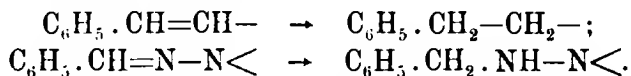
Schematisch entspricht der Zerfall der Benzalazine der besprochenen Dissoziation der Hydrazone in Methylenverbindung und Stickstoff



Das viel fester gefügte System der Ketazine wird nach den bisherigen Erfahrungen auch bei hoher Temperatur nicht in dieser Weise verändert.

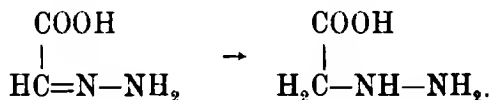
Die Reduktion der Hydrazone und Azine.

Die Doppelbindung $\text{C}=\text{N}$ zeigt für sich keine große Neigung, Wasserstoff aufzunehmen. So liegen über die Hydrierbarkeit der einfachen aliphatischen Hydrazone keine positiven Erfahrungen vor, und bei den aliphatischen Azinen hat vor nicht langer Zeit Thiele ihre Unfähigkeit, zu Hydrazoparaffinen reduziert zu werden, festgestellt¹⁾. Dagegen ermöglicht die Nachbarschaft eines Benzolkerns oder anderer ungesättigter Komplexe die Reduktion, und zwar scheint hier ein ähnlicher Einfluß obzuwalten, wie er für die Hydrierung der Phenyläthylene von Klages festgestellt worden ist²⁾:

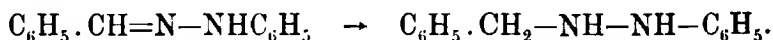


Die Reduktion führt die einfachen Hydrazone bei Anwendung von Natriumamalgam unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in primäre Hydrazinoverbindungen über³⁾.

So gibt das Hydrazon der Glyoxylsäure Hydrazinoessigsäure:



Alkyl- oder Arylhydrazone werden in Hydrazoverbindungen übergeführt:

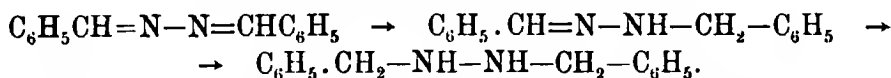


Aromatische Aldazine und Ketazine liefern zuerst Benzylhydrazone, weiterhin gleichartig substituierte Hydrazokörper:

¹⁾ Ann. **376**, 262 [1910].

²⁾ Ber. **36**, 3584 [1903]; **37**, 3987 [1904] u. f.

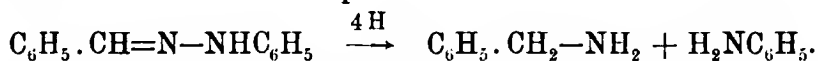
³⁾ Curtius, J. pr. Chem. **62**, 84 [1900]; ebenda **85**, 37, 137, 393 [1912].



Diese Art der Reduktion ist im Früheren als präparative Methode für die Gewinnung von Hydrazinen mehrfach behandelt.

Bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure gewinnt dagegen der Reduktionsprozeß in seinen Produkten ein ganz andersartiges Aussehen¹⁾. So entstehen aus Benzalphenylhydrazon nebeneinander Anilin, Benzylamin, Benzylanilin, Dibenzylamin und Ammoniak.

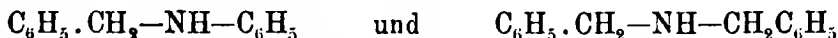
Das Auftreten der beiden primären Basen erklärt sich ohne weiteres:



Dagegen ist die Bildung der beiden sekundären Amine nicht so ganz einfach zu deuten. Franzen²⁾, der die auffallende, ihrem Wesen nach durch die Arbeiten von Curtius schon bekannte Reaktion näher untersucht hat, findet die Klärung der Verhältnisse darin, daß ein Teil des Hydrazons hydrolytisch gespalten wird in Benzaldehyd und Phenylhydrazin. Der Aldehyd kondensiert sich sowohl mit dem, wie oben entstandenen Anilin, wie auch mit dem Benzylamin zu den Schiff'schen Basen:



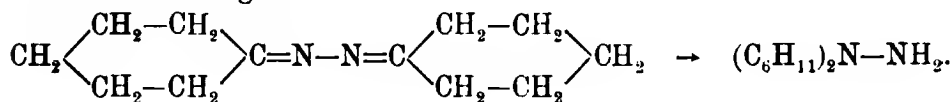
die dann zu den sekundären Aminen



reduziert werden. Das Ammoniak geht aus der reduktiven Spaltung des Phenylhydrazins hervor.

Für die Darstellung von Dibenzylamin hat die Reaktion — Reduktion von Benzalazin — sogar präparative Bedeutung.

Wie der Verlauf der Reduktion beim Cyclohexanon-ketazin, das hierbei als Dicyclohexylhydrazin liefern soll³⁾, zu deuten ist, läßt sich nicht angeben:



Hydrazone.

a) Von Aldehyden:

Formaldehydazon, entsteht bei langsamem Zusatz von 0,8 Mol Formalin zu Hydrazinhydrat⁴⁾ (1 Mol); es ist wahrscheinlich trimolekular ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$)₃; weißes, amorphes Pulver.

¹⁾ Curtius a. a. O.

²⁾ J. pr. Chem. 72, 211 [1905].

³⁾ Kishner, Chem. Centr. 1911, II, 362.

⁴⁾ Stollé, Ber. 40, 1505 [1907].

Acetaldehydhydrazone, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$, ist nicht bekannt; dagegen das schon erwähnte Aldehydhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Glyoxylsäureesterhydrazone (Hydraziessigester), $\text{COOC}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$, durch Reduktion von Diazoessigester; nicht in freiem Zustand isoliert.

Benzaldehydhydrazone (Benzalhydrazin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$, durch Erhitzen von Benzalazin mit Hydrazinhydrat. Schmp. 16° , S.P. 140° (14 mm) (Curtius u. Pflug, J. pr. Chem. **44**, 537 [1891]; Curtius u. Franzen, Ber. **35**, 3236 [1902]).

Benzoylformaldehydhydrazone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$, durch Reduktion von Diazoacetophenon mit Schwefelammonium, farblose Nadeln vom Schmp. $120-121^\circ$ (L. Wolff, Ann. **394**, 33 [1912]).

b) Von Ketonen.

Acetonhydrazone, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$, aus Aceton u. Hydrazinhydrat in der Kälte. Farbloses Öl vom S.P. $124-125^\circ$ (Curtius u. Pflug, J. pr. Chem. **44**, 543 [1891]; v. Rothenburg, Ber. **26**, 2060 [1893]).

Brenztraubensäuremethylester-Hydrazone, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOCH}_3$, aus
 $\text{N}-\text{NH}_2$
 den Komponenten; farblose Nadeln vom Schmp. 82° (Curtius u. Lang, J. pr. Chem. **44**, 557 [1891]).

Mesoxalesterhydrazone, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$, durch Reduktion von Diazomalonestern und aus Mesoxalester und Hydrazin. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 78° . Piloty u. Neresheimer, Dissert. München 1908, S. 46.

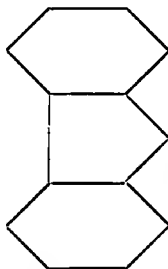
Benzophenonhydrazone, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$, aus Benzophenon und Hydrazinhydrat bei 150° ; farblose Prismen vom Schmp. 98° , S.P. $225-230^\circ$, 55 mm (Curtius u. Rauterberg, J. pr. Chem. **44**, 194 [1891]).

Acetophenonhydrazone, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{N}-\text{NH}_2$, entsteht beim Erwärmen von
 CH_3
 Acetophenon mit Hydrazinhydrat. Schwachgelbes Öl vom S.P. $254-257^\circ$ (Curtius u. Pflug, ebenda **44**, 540).

Benzilmonohydrazone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, aus Benzil mit 1 Mol Hydrazin
 $\text{N}-\text{NH}_2$
 in siedendem Alkohol. Farblose Schuppen vom Schmp. 151° u. Z. (Curtius und Thun, a. a. O. S. 176).

Benzil-dihydrazone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht bei längerem Kochen
 $\text{N}-\text{NH}_2 \quad \text{N}-\text{NH}_2$
 von Benzil mit 2 Mol Hydrazin. Farblose Nadeln vom Schmp. 147° .

Fluorenonhydrazone,



$\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$, beim kurzen Erwärmen

der Komponenten. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 149° (Wieland u. Roseau, Ann. **381**, 231 [1911]).

p-Tetramethyldiamidobenzophenon-hydrason (Hydrason von Michlers Keton), entsteht beim Erhitzen der Komponenten auf 180°. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 150° (a. a. O. S. 232).

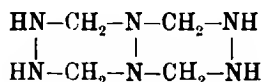
Campherchinonhydrazon siehe S. 89.

Azine.

Von Aldehyden.

Formalazin. Die einfache Verbindung $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$ ist nicht bekannt. Aus Formaldehyd und Hydrazinhydrat im Verhältnis 2 Mol : 1 Mol entsteht vielmehr ein amorphes Polymeres¹⁾.

Unter bestimmten Bedingungen vereinigen sich die Komponenten zu Tetraformal-trisazin²⁾ (farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 225°), $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_6$, von der wahrscheinlichen Struktur:



Acetaldazin, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3$, aus den Komponenten³⁾, siedet bei 95–96°.

Isobutyraldazin⁴⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, S.P. 163–165°, Schmp. 63°; nicht zum Hydrazin reduzierbar.

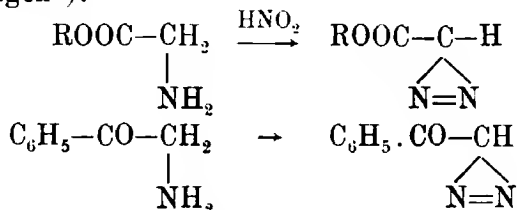
Benzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, das meist untersuchte Azin, bei seiner glatten Bildungsweise zum Nachweis von Benzaldehyd und von Hydrazin geeignet. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 93°.

(Systematisches über die Ketazine siehe Tabelle VII auf S. 98.)

Die aliphatischen Diazoverbindungen.

Da die aliphatischen, echten Diazokörper bei ihren Beziehungen zu den Hydrazonen und Azinen auch ins Gebiet der Hydrazinverbindungen gehören, seien nachstehend wenigstens die Wege zu ihrer Bildung und ihre wichtigsten Reaktionen besprochen. Sie entstehen:

1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete primäre Amidverbindungen⁵⁾:



Hierbei entstehen wohl ebenso wie in der aromatischen Reihe zuerst die Diazohydroxyde $\text{R}-\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{N}=\text{NOH}$, von denen wir wissen, daß sie außerordentlich unbeständig sind und entweder mit großer Geschwindigkeit in ihre Anhydride, die Diazoverbindungen übergehen:

¹⁾ Pulvermacher, Ber. 26, 2360 [1893].

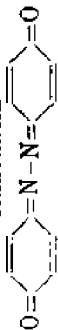
²⁾ K. A. Hofmann u. Storm, Ber. 45, 1725 [1912].

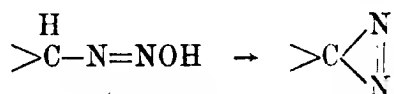
³⁾ Curtius u. Zinkeisen, J. pr. Chem. 58, 326 [1898].

⁴⁾ Franke, M. 19, 53 [1898].

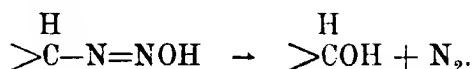
⁵⁾ Curtius, J. pr. Chem. 38, 407 [1888].

Tabelle VII.
Ketazine.

Name und Formel	Darstellungsweise	Siede- bzw. Schmelzpunkt	Farbe und Kristallform	Literaturnachweise
Acetonketazin	Aus den Komponenten in der Kälte	Siedep. 131°	Farblose Flüssigkeit	Curtius u. Thun, J. pr. Chem. 44, 164 [1891]
Diäthylketazin	Ebenso	92°, 12 mm	Desgleichen	Ebenda S. 167
Acetophenonketazin	Aus den Komponenten bei langem Erhitzen auf 100°	Siedep. 360°, Schmp. 121°	Gelbe Prismen	Ebenda S. 168, 542
Benzophenonketazin	Aus Benzophenonhydrazon mit Jod	Schmp. 162°	Farblose Prismen; Lösungen gelb	Curtius u. Rautenberg, ebenda S. 198
Gem. Ketazin aus Benzophenon und Aceton (C ₆ H ₅) ₂ C=N-N=C(CH ₃) ₂	Aus Benzophenonhydrazon und Aceton	Schmp. 60,5°	Gelblichgrüne Kristalle	Dieselben, ebenda S. 206
Fluorenonketazin	Aus Fluorenonhydrazon mit Jod und HgO	Schmp. 259°, unzeretzt destillierbar	Dunkelrote Nadeln	Wieland u. Rosecu, Ann. 381, 231 [1911]
Ketazin von Michlers Keton $\left((H_3C)_2N-\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2-C=$ $=N-N=C-\left(\text{C}_6\text{H}_4-N(CH_3)_2 \right)_2$	Analog	Schmp. 253°	Braunrote Prismen	Ebenda S. 232
Campferchinonketazin	Aus Diazocampfer beim Erhitzen	Schmp. 222°	Farblos	Angeli, Gazz. 24, II, 320 [1894]
Cyclohexanonketazin	Aus den Komponenten	Schmp. 33,5–34°, Siedep. 175° (28 mm)	Hellgelb	Kishner u. Bjelow, Chem. Centr. 1911, II, 362
Chinonazin 	Durch Oxydation von p-Azophenol	Verpufft bei 158°	Orangerote Nadeln oder dunkelgelbe Blättchen	Willetütter u. Benz, Ber. 39, 3488 [1906]



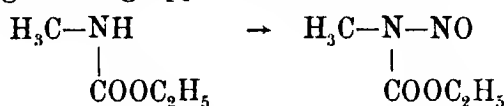
oder in Stickstoff und Alkohol zerfallen:



Von ihren Salzen sind die Isoazotate schon früher erwähnt (S. 17).

Die primären aliphatischen Amin-Kohlenwasserstoffe geben auf diesem Weg keine Diazokohlenwasserstoffe. Sie bilden ziemlich beständige Nitrite, die erst unter Bedingungen Wasser abspalten, unter denen die Diazoverbindung nicht existieren kann, sondern in Alkohol und Stickstoff zerfällt¹⁾. Steht aber in α -Stellung zur Amidogruppe ein ungesättigter Rest (COOR , CO , CN^2), so wird die Diazotierungsgeschwindigkeit größer, gleichzeitig wächst die Beständigkeit der Diazoverbindung.

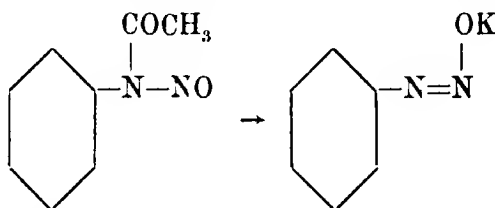
Die unüberwindlichen Schwierigkeiten der direkten Darstellung der aliphatischen Diazokohlenwasserstoffe umgeht die wichtige Synthese von Pechmann, nach der das Alkylamin in Gestalt seines Urethans an der reaktionsfähigen Imingruppe nitrosiert wird:



Da von den beiden Acylgruppen der Carbäthoxylrest durch Alkali leicht und zuerst abgespalten werden kann, ist der Uebergang in die Diazoreihe möglich. Das primär auftretende Methylazotat haben Hantzsch und Lehmann³⁾ unter bestimmten Bedingungen aufhalten können; es geht äußerst leicht, schon beim Lösen in Wasser, in Diazomethan über:



In der aromatischen Reihe haben wir die gleiche Reaktion in dem schon früher bekannten Uebergang der Nitroso-acylanilide in Iso-diazotat:

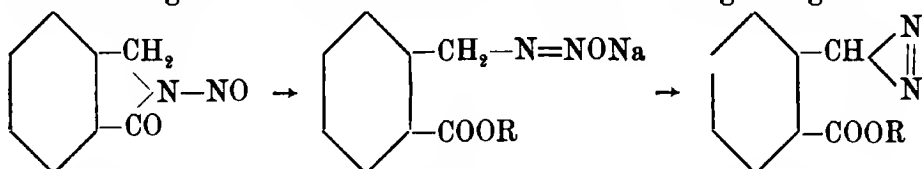


¹⁾ Auch die Bildung der Nitrosamine aus sekundären Aminen und salpetriger Säure geht bei den starken Basen der aliphatischen Reihe erst in der Wärme vor sich; geringe Basizität läßt schon in der Kälte sofort die Nitrosamine entstehen (z. B. beim Diphenylamin).

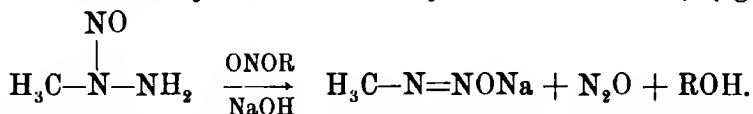
²⁾ Vielleicht auch $\text{C}=\text{C}$.

³⁾ Ber. 35, 900 [1902].

Die Aufspaltung des Nitrosophthalimidins gestaltet sich ebenso¹⁾. Es entsteht als Produkt der vorsichtigen Einwirkung von Alkali-alkoholat das Azotat der o-Toluylsäure bzw. ihres Esters, das schon bei der Zersetzung mit Kohlensäure in die Diazoverbindung übergeht:



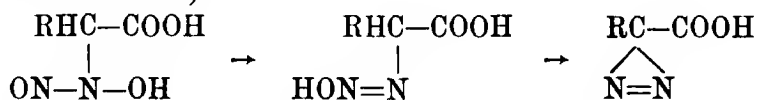
2. Ein zweiter Weg zu den Diazoparaffinen führt von den Isoazotaten her, wohl den räumlichen Isomeren der Azotate. Sie entstehen aus den primären Nitrosohydrazinen mit Alkylnitrit und Alkali²⁾ (vgl. S. 17), z. B.:



Man kann sie auch durch Reduktion von Alkylnitramiden in alkalischer Lösung³⁾ erhalten:

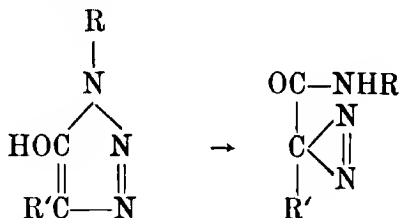


Beim Ansäuern von Methyl-isoazotat zerfällt die freie Säure glatt in Diazomethan und Wasser, eine Reaktion, die die Azotate schon durch Wasser allein erfahren. Ebenso führt die vorsichtige Reduktion der Isonitraminfettsäuren, wohl auch über die Isoazotate, direkt zu Diazofettsäuren⁴⁾:



3. Durch Oxydation der Hydrazone. Diese Bildungsweise wurde oben besprochen.

4. Eine interessante, allerdings nur auf eine Gruppe beschränkte Diazosynthese ist von Dimroth gefunden worden⁵⁾. Es ist dies die unter dem Einfluß bestimmter Lösungsmittel oder auch beim Schmelzen vor sich gehende Isomerisation von N-substituierten Oxytriazolen zu Diazoamiden:



¹⁾ Oppé, Ber. **46**, 1095 [1913].

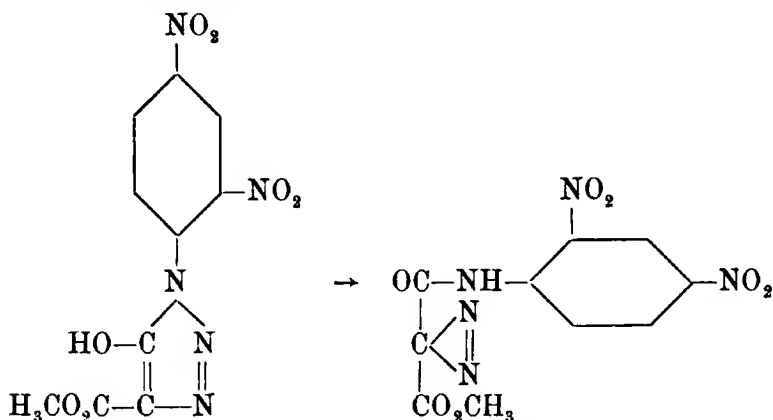
²⁾ Thiele, Ann. **376**, 252 [1910].

³⁾ Thiele u. Meyer, Ber. **29**, 961 [1896].

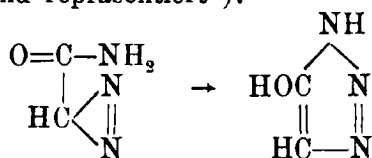
⁴⁾ W. Traube, Ber. **29**, 667 [1896].

⁵⁾ Ann. **373**, 336 [1910].

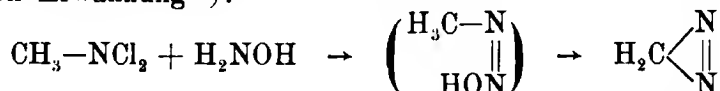
Die Reaktion ist umkehrbar und führt daher unter geeigneten Verhältnissen zu Lösungsgleichgewichten. Welche der beiden isomeren Formen darin vorherrscht, das hängt wesentlich von der Natur des Substituenten R ab. So ist der Dinitrophenyl-oxytriazol-carbonester nur als Alkalisalz beständig und lagert sich, daraus in Freiheit gesetzt, spontan in die Diazoverbindung um:



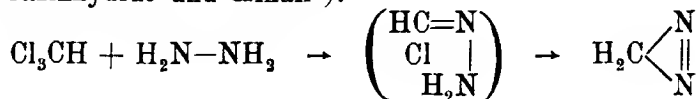
während andererseits in der nichtsubstituierten Reihe das Oxy-triazol den stabilen Endzustand repräsentiert¹⁾:



5. Als Bildungsweise der aliphatischen Diazogruppe verdient noch der Aufbau des Diazomethans aus Methylchloramin und Hydroxylamin Erwähnung²⁾:



Die Reaktion hat eine gewisse formale Aehnlichkeit mit der schönen, auch präparativ wichtigen Diazomethansynthese Staudingers aus Chloroform, Hydrazinhydrat und Alkali³⁾:



Die Stabilität der Diazogruppe in den einzelnen Verbindungen ist in hohem Maß von dem Charakter der Substituenten abhängig. Ester-

¹⁾ Curtius u. Thompson, Ber. **39**, 4140 [1906]; Curtius u. Welde, **43**, 862 [1910].

²⁾ Bamberger u. Renauld, Ber. **28**, 1682 [1895].

³⁾ Staudinger u. Kupfer, Ber. **45**, 501 [1912].

gruppen und Ketongruppen steigern deutlich die Beständigkeit. Das sieht man am besten an der einfachen Reihe:



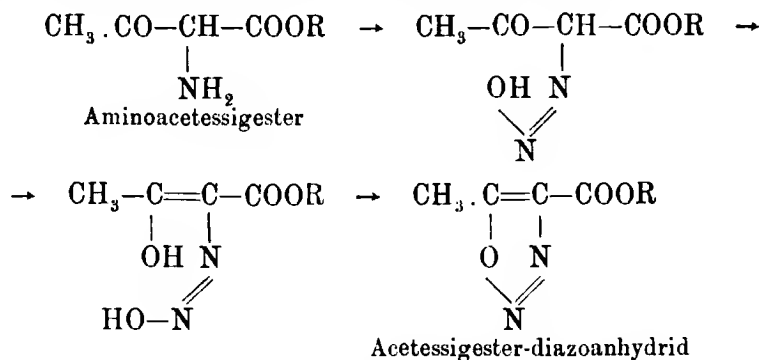
Phenyl scheint die Zersetzlichkeit stark zu erhöhen, da Phenyl-diazomethan nicht in reinem Zustand, Diphenyldiazomethan

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ bis jetzt überhaupt noch nicht zu erhalten war (vgl. S. 35).

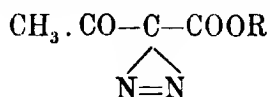
Sobald aber ein Phenyl durch Benzoyl ersetzt wird, kommt man wieder zu einem ganz stabilen Diazokörper (Diazodesoxybenzoin).

Die aliphatischen Diazoanhydride.

Bei der Diazotierung von α -Amido- β -Ketosäureestern oder -1-3-Diketonen entstehen auffallend stabile Diazoverbindungen, denen ihr Entdecker L. Wolff²⁾ cyclische Struktur gibt. Dabei wird angenommen, daß das erste Produkt der Kuppelung nicht, wie bei der Entstehung der normalen Diazokörper, gegen den Kohlenstoff, sondern gegen das benachbarte Enolhydroxyl hin Wasser abspalte, z. B.:



Die Diazoanhydride verhalten sich in den meisten Reaktionen wie echte Diazokörper, d. h. so, daß man im Zweifel sein kann, ob sie nicht wirkliche Diazoketone³⁾ sind, im obigen Beispiel:

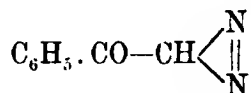


¹⁾ Piloty u. Neresheimer, Dissert. von N., München 1908, siehe auch Dimroth, Ann. **373**, 338 [1910].

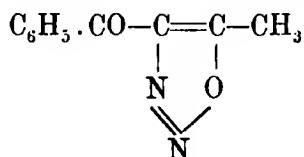
²⁾ Ann. **325**, 129 [1902]; **333**, 1 [1904], **394**, 23 [1912]; Ber. **36**, 3612 [1903].

³⁾ Siehe Schroeter, Ber. **42**, 2347 [1909]; Dimroth, Ann. **373**, 336 [1910].

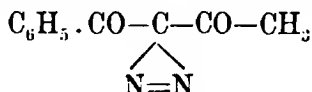
Ihre große Beständigkeit würde sie ohne Zwang in der oben aufgestellten Reihe ihren Platz finden lassen. Gegen diese Einreihung und für die Beibehaltung der Fünfringstruktur sprechen zwei Tatsachen¹⁾, und zwar einmal ihre äußerst geringe Färbung; Diazoacetophenon



ist rein gelb, Benzoylaceton-diazoanhydrid

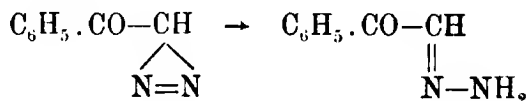


ist fast farblos, während man von dem Diazoketon

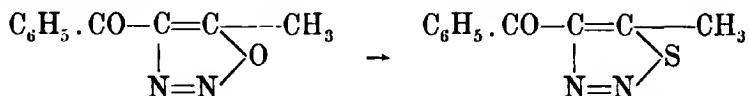


eine dem Diazoacetophenon zum mindesten nicht nachstehende Lichtabsorption erwarten sollte.

Weiter unterscheiden sich die beiden Gruppen nach dem bis jetzt vorliegenden Material in ihrem Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff. Die Diazoketone werden dadurch glatt zu Hydrazonen reduziert:



während die Diazoanhydride ihren einen Sauerstoff durch Schwefel ersetzen lassen:

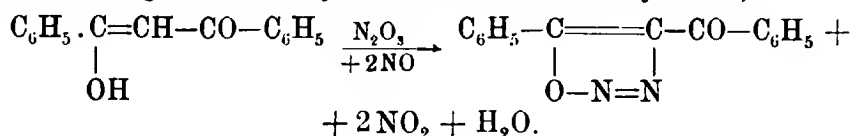


Eine entscheidende Lostrennung der bisher als Diazoanhydride aufgefaßten Verbindungen von den Diazokörpern wird voraussichtlich erst dann mit aller Sicherheit möglich sein, wenn man in einem Fall die beiden Isomeren erhalten hat. Aber auch heute bestehen keinerlei ernsthafte Bedenken gegenüber der von Wolff vertretenen und in seinen letzten Untersuchungen mit gewichtigen Argumenten belegten Auffassung über die Struktur der Diazoanhydride.

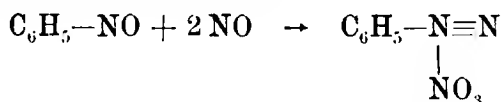
(Ueber die Strukturverhältnisse der sog. Diazophenolanhydride vgl. Wolff, Ann. 312, 126 [1901].)

¹⁾ L. Wolff, Ann. 894, 32 [1912].

Eine eigentümliche Bildungsweise eines Diazoanhydrids sei hier noch angeführt: Dibenzoylmethan gibt mit nitrosen Gasen in bedeutender Menge Dibenzoylmethan-diazoanhydrid¹⁾:



Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch dunkel. Sie hat einige Vorbilder in der aromatischen Reihe, in der Bildung von Diazophenol aus Nitrosophenol und N_2O_3 ²⁾ und von Diazobenzolnitrat aus Nitrosobenzol und Stickoxyd³⁾:



Diese Fälle deuten an, daß beim Dibenzoylmethan intermediär das Nitroso-enol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ gebildet wird, das dann mit Stickoxyd in analoger Weise reagieren kann.

Die Reaktionen der aliphatischen Diazokörper.

Von allen aliphatischen Diazokörpern ist der Diazoessigester am ausführlichsten untersucht; er eignet sich daher am besten als Beispiel bei der Besprechung der typischen Reaktionen dieser Körperklasse⁴⁾. Man kann die Reaktionen einteilen in solche, bei denen der Stickstoff das Molekül verläßt, und solche, bei denen er erhalten bleibt. Die spontane Stickstoffabspaltung ist schon im Zusammenhang mit den Hydrazonen und Azinen Gegenstand der Besprechung gewesen. Dort trat neben molekularem Stickstoff Methylen auf, das sich in verschiedener Weise weiter veränderte. Die Stickstoffdissoziation der stark endothermischen aliphatischen Diazogruppe ist überaus leicht katalytisch beeinflussbar, insbesondere durch Wasserstoffionen, gegen die die einfachen Glieder der Reihe, Diazomethan und Diazoessigester, äußerst empfindlich sind⁵⁾. Aber auch durch Halogen, Stickstoffdioxid⁶⁾, nicht dissoziierten Chlorwasserstoff, Kupferpulver wird

¹⁾ Wieland u. Bloch, Ber. **37**, 2524 [1904]; Ber. **39**, 1488 [1906].

²⁾ Jaeger, Ber. **8**, 894 [1875].

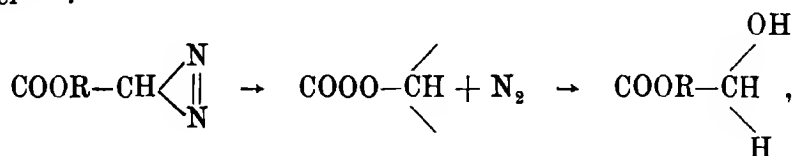
³⁾ Bamberger, Ber. **30**, 508 [1897].

⁴⁾ Vgl. die ausführliche Abhandlung von Curtius, J. pr. Chem. **38**, 396 [1888].

⁵⁾ Fränkel, Zeitschr. phys. Chem. **60**, 202 [1907]; Holmberg, Ber. **41**, 1341 [1908].

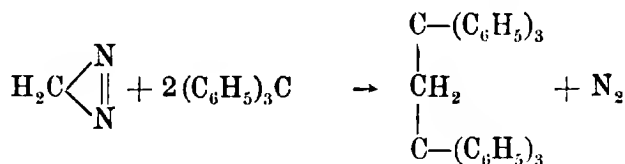
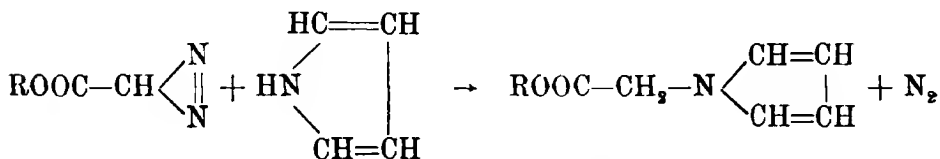
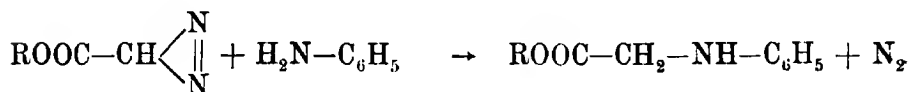
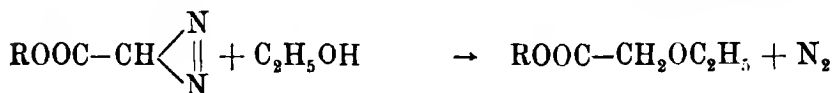
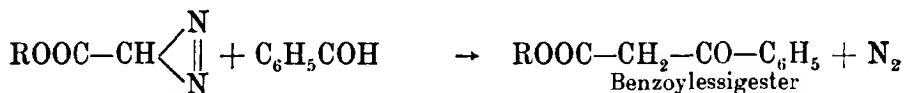
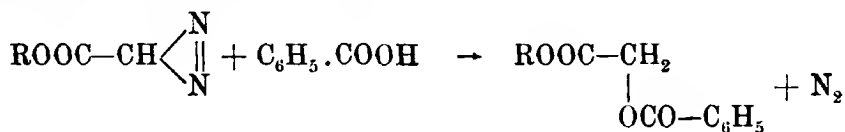
⁶⁾ Unveröffentlichte, gemeinsam mit Herrn C. Reisenegger gemachte Beobachtung.

die Zersetzung momentan eingeleitet. Während verdünnte wäßrige Säuren vorwiegend Glycolsäureester bilden — die Methylenverbindung addiert Wasser —:



addieren sich die anderen Reagentien selbst an die beiden freien Valenzen unter Bildung von Dihalogenessigester, Dinitroessigester, Chloressigester u. dgl.

Auch alle möglichen anderen Verbindungen werden an die Methylen-Gruppe addiert, wenn man die Zersetzung des Diazoessigesters oder Diazomethans in ihrer Gegenwart vor sich gehen läßt, so Carbonsäuren, wie Oxalsäure, Benzoesäure, dann Benzaldehyd, Alkohol, Anilin, Pyrrol¹⁾, Triphenylmethyl²⁾. Dabei entstehen immer Derivate des Glycolsäureesters. Mit Triphenylmethyl gibt Diazomethan symmetrisches Hexaphenylpropan:

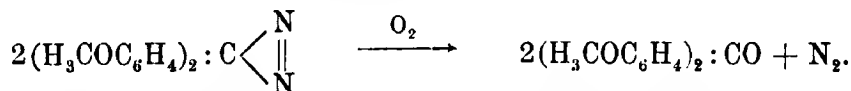


¹⁾ Piccinini, Atti 8, I, 312.

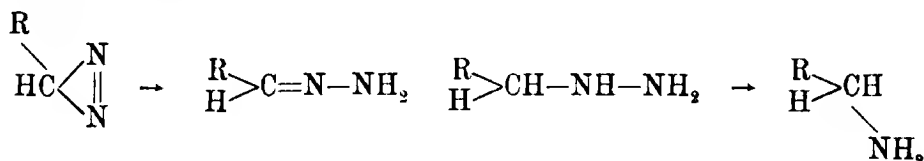
²⁾ Schlenk, Ann. 394, 183 [1912].

Dieser gewaltigen Aufnahmefähigkeit für alle möglichen Addenden entpringt die allgemeine Brauchbarkeit des Diazomethans als Methylierungsmittel.

In einem Fall ist auch die Addition von Sauerstoff, d. h. eine Autoxydation des primär entstehenden Methylens beobachtet worden, nämlich bei dem Uebergang von p-Dimethoxydiphenyldiazomethan in p-Dimethoxybenzophenon¹⁾

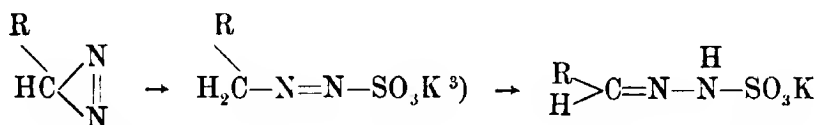


Von den Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen, bei denen der Stickstoff im Molekül bleibt, ist ein Teil schon behandelt. Dazu gehören zuerst die Reduktionsvorgänge mit den einzelnen Etappen: Hydrazon, Hydrazin, Amin:

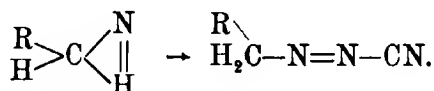


Beim Diazoessigester ist der Weg durch die Produkte: Glyoxyl-ester-hydrazon („Hydrazieessigester“), Hydrazinoessigester, Glycocollester gekennzeichnet.

Hierher gehört ferner die Aufspaltung des Diazoringes durch Sulfit²⁾:



und die analoge durch Cyankalium. Dabei entstehen aliphatische Azo-cyanide⁴⁾:



Sehr ausführlich untersucht sind außerdem die zahlreichen Reaktionen, die in der Anlagerung des geöffneten Diazoringes an Doppelbindungen bestehen. So führt die Kombination mit Acetylenen⁵⁾ und Aethylenen⁶⁾ zu Derivaten des Pyrazols (I) und Pyrazolins (II):

¹⁾ Staudinger und Kupfer, Ber. 44, 2202 [1911].

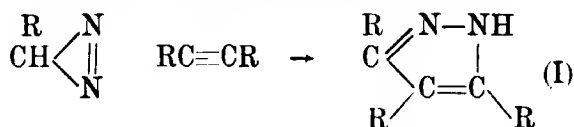
²⁾ v. Pechmann, Ber. 28, 1848, 2374 [1895].

³⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß dem Salz diese Azostruktur zukommt.

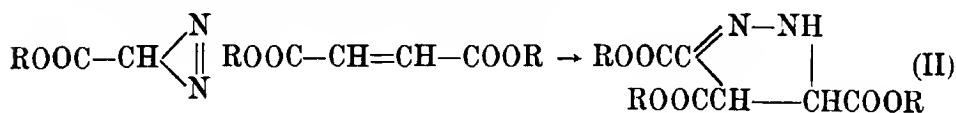
⁴⁾ L. Wolff, Ann. 394, 41 [1912].

⁵⁾ Buchner, Ber. 22, 842 [1889].

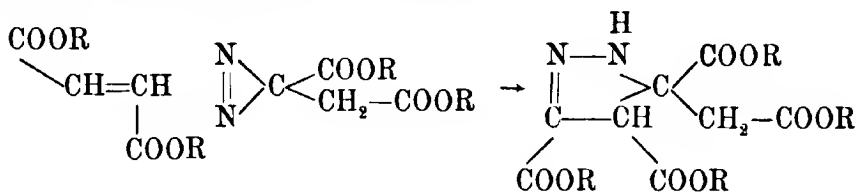
⁶⁾ Derselbe, Ann. 273, 226 [1893].



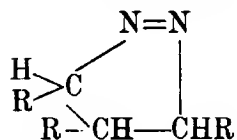
Diazomethan und Acetylen geben Pyrazol¹⁾. Diazoessigester und Fumarsäureester Pyrazolintricarbonester:



Auch der sog. „unsymmetrische Azinbernsteinsäureester“, der beim Erhitzen von Diazobernsteinsäureester entsteht, und der sich als Pyrazolintricarbonsäureester erwiesen hat, kommt auf diesem Weg zustande, indem ein Teil gespaltenen Diazoesters sich in Fumarester (und Stickstoff) verwandelt, der dann ein zweites Molekül intakten Esters unter Pyrazolinringschließung aufnimmt²⁾:



Da die Pyrazoline teilweise, soweit sie durch Carboxylgruppen substituiert sind, leicht unter Stickstoffabgabe aus der tautomeren Form



heraus³⁾ zerfallen, so vermitteln sie die wichtige

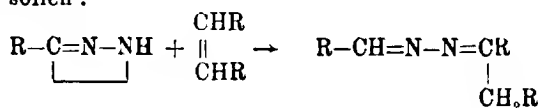
Synthese des Cyclopropan-ringsystems⁴⁾.

¹⁾ v. Pechmann, Ber. **31**, 2950 [1898].

²⁾ Curtius und Koch, Ber. **18**, 1304 [1885]; Darapsky, Ber. **43**, 1095 [1910]; **45**, 798 [1912].

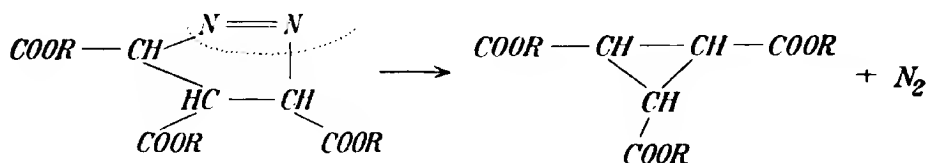
³⁾ Vgl. dazu L. Wolff, Ann. **394**, 30 [1912].

⁴⁾ In letzter Zeit hat Bülow versucht, die Konstitution dieser Pyrazolincarbonsäureester durch die der isomeren gemischten Azine zu ersetzen, die nach folgendem Schema entstehen sollen:

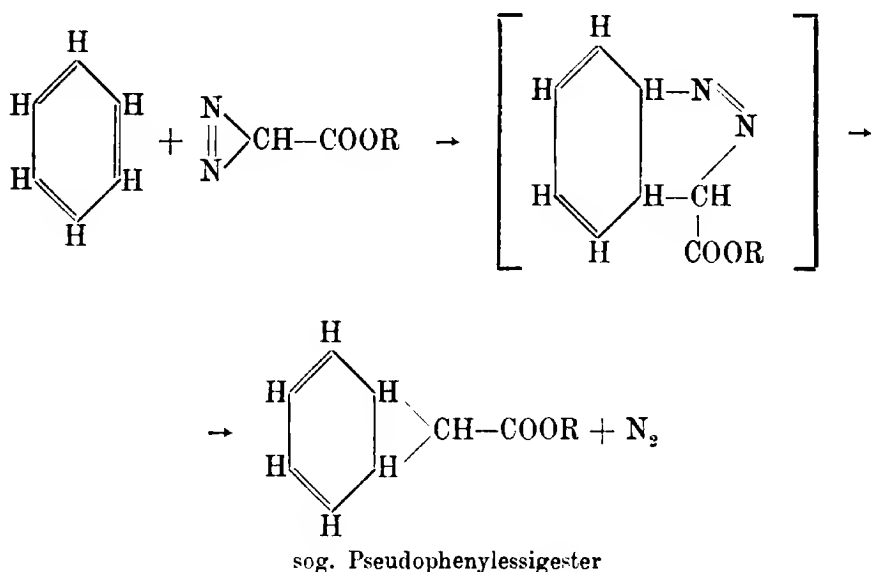


Dem Verf. scheint die Buchnersche Formulierung vollkommen ausreichend. Auf die Diskussion der etwas ausgedehnten Polemik, die sich an den Gegenstand geknüpft hat, kann hier nicht eingegangen werden. Literatur siehe Bülow, Ber. **44**, 3710 [1911]; **45**, 528, 3349 [1912]; Buchner, Ber. **45**, 117 [1912]; Darapsky,

Z. B. liefert Pyrazolintricarbonester Trimethylentricarbonester¹⁾):



Sogar die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind der Kombination mit Diazoessigester fähig, allerdings erst bei höherer Temperatur, unter Bedingungen, unter denen der erst entstandene Pyrazolinkörper nicht weiter existieren kann. Die Reaktionsprodukte sind Derivate des interessanten Bicycloheptanrings²⁾ (Norcaran). Der Verlauf drückt sich beim Benzol selbst in folgenden Formeln aus:

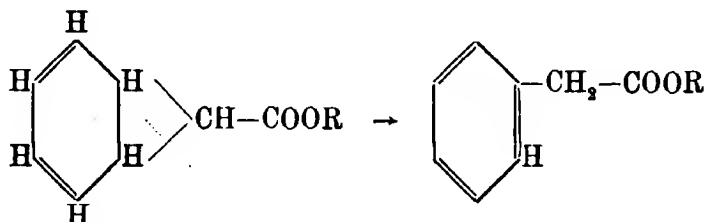


Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird der Doppelring durchbrochen; neben Phenyllessigester:

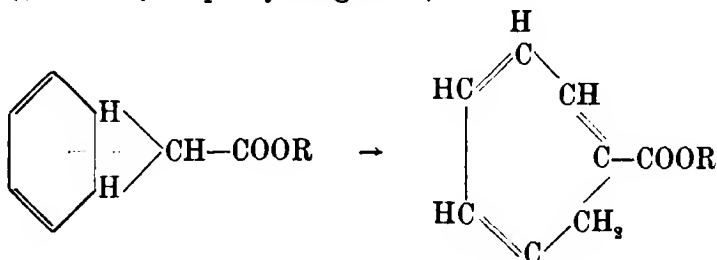
Ber. 45, 797 [1912], 46, 218. Zusatz bei der Korrektur: Die Lösung der Frage ist jetzt dadurch erreicht worden, daß ein synthetisches Pyrazolderivat mit Natriumamalgam zum gleichen Pyrazolidin reduziert werden konnte, das man auf demselben Weg schon früher aus der strittigen Verbindung gewonnen hatte (Darapsky, Ber. 46, 863 [1913]).

¹⁾ Buchner, Ann. **273**, 229 [1893].

²⁾ Buchner, Ber. **33**, 684, 3453 [1900]; **34**, 982 [1901]; **36**, 3502 [1903]; **37**, 931 [1904] (zum Teil gemeinsam mit Braren).

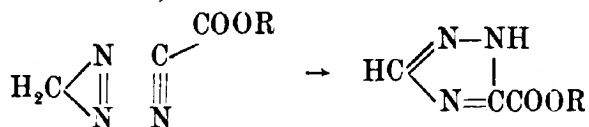


entsteht der Carbonsäureester des dreifach ungesättigten Siebenrings und zwar in zwei durch die Lage der Doppelbindungen unterschiedenen Formen („ α - und β -Isophenylessigester“).



Die Stelle des Ringdurchbruchs ist bei den beiden Isomerisationen durch einen Strich markiert.

Auch an die $C\equiv N$ -Bindung der Nitrile kann sich die aliphatische Diazogruppe in prinzipiell gleicher Weise wie an Acetylene anlagern. So entsteht z. B. aus Diazomethan und Cyanameisensäureester Triazolcarbonester ¹⁾:



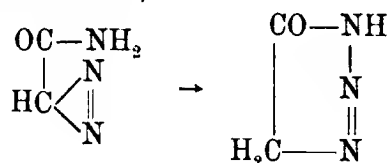
Die meisten dieser Additionsreaktionen finden sich auch bei der Azidogruppe $-N\begin{smallmatrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$, die der Diazomethylengruppe $>C\begin{smallmatrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$ in Struktur und Wesen außerordentlich ähnlich ist.

Isomerisation und Polymerisation in der Reihe des Diazoessigesters.

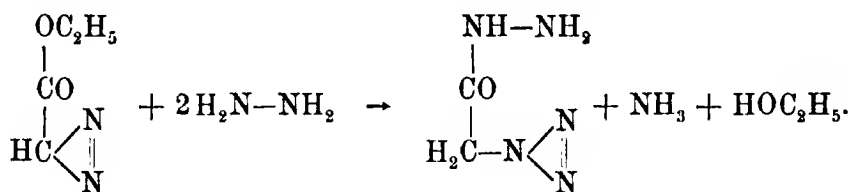
Während die aliphatischen Diazokörper gegen Säuren in mehr oder minder hohem Grad empfindlich sind, werden sie durch Alkalien nicht unter Stickstoffabspaltung zersetzt. So läßt sich Diazoessigester durch verdünnte Laugen zu den Salzen der Diazoessigsäure verseifen; energischere

¹⁾ Peratoner und Azarello, Gazz. 38, I, 76 [1908]; Oliveri-Mandalà, ebenda 40, I, 120 [1910].

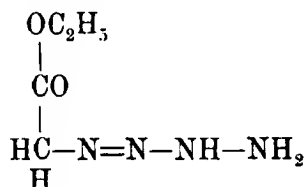
Alkaliwirkung verändert aber das Gefüge des Diazodreirings, und wir sehen in dem sehr ausführlich untersuchten Fall des Diazoessigesters je nach den Bedingungen verschiedene Isomere von ebenfalls ringförmiger Struktur und einfacher oder doppelter Molekulargröße aus der Stammsubstanz hervorgehen. Die Isomerisation, die das Diazoacetamid durch den Uebergang in Triazolon erfährt,



ist schon früher (S. 101) erwähnt worden. Wir fügen hier die Reaktion des Diazoessigesters mit Hydrazinhydrat an, die auch in der einfachen Reihe bleibt und einen interessanten Verlauf nimmt¹⁾. Es entsteht nämlich unter Ammoniakentwicklung das Hydrazid der Azidoessigsäure.



Die merkwürdige Umwandlung der Diazogruppe in die Azidogruppe durch Hydrazin dürfte nach Curtius wohl so zu erklären sein, daß eine Aufspaltung zu einem Tetrazenderivat



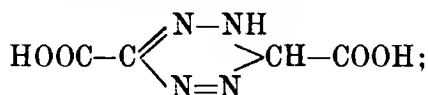
statthat. Dieses wird in Ammoniak und den Azidrest zerfallen, wie dies bei den Diazohydraziden erörtert wurde. (So kann ja auch durch geeignete Oxydation von Hydrazin Stickstoffwasserstoff entstehen.)

Die dimolekularen Derivate des Diazoessigesters bzw. der Säure sind zum größten Teil schon in den früheren Arbeiten von Curtius beschrieben. Sie gingen lange Zeit mit irrtümlicher Konstitution durch die Literatur, bis in den letzten Jahren Curtius und seine Schüler auch dieses dunkle Gebiet aufgeklärt haben²⁾. Bei der Einwirkung von konzentrierter Kalilauge in der Kälte liefert Diazoessigester das Trikalium-

¹⁾ Curtius, Darapsky und Bockmühl, Ber. 41, 344 [1908].

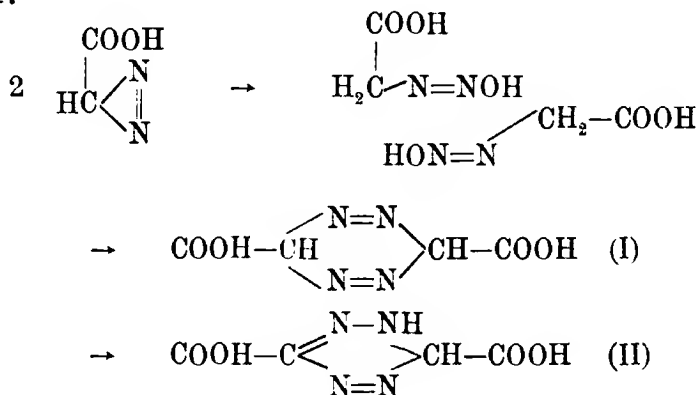
²⁾ Vgl. die zusammenfassende Abhandlung von Curtius, Darapsky und Müller, die alle Literaturangaben enthält (Ber. 41, 3161 [1908]).

salz der sog. Pseudodiazoessigsäure. In ihr liegt ein Derivat des Dihydratotetrazins von folgender Konstitution vor:

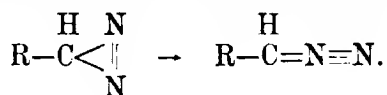


das dritte Kaliumatom ersetzt den Wasserstoff der Imingruppe.

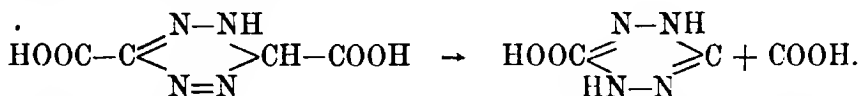
Es ist möglich, daß die Wirkung des starken Alkalis, ebenso wie oben beim Hydrazin, primär in einer hydrolytischen Sprengung des Dreirings besteht und daß das auftretende Azotat sich dimolekular kondensiert:



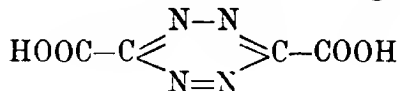
Vielleicht wird aber auch auf katalytischem Weg die reaktionsfähige, offene Diazoform¹⁾ erzeugt, die sich dann spontan polymerisiert.



Die Form I mit zwei Azogruppen wird wenigstens mit der einen sich in die stabile Hydrazonlage II einstellen. Diese Schiebung erfährt auch die zweite Azogruppe, wenn man die Pseudodiazoessigsäure der Einwirkung der starken Lauge in der Hitze unterwirft. Man kommt dann zur „Bisdiazoessigsäure“ oder N-1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-dicarbonsäure, dem gleichen Polymeren, das unter diesen Umständen direkt aus Diazoessigester hervorgeht:



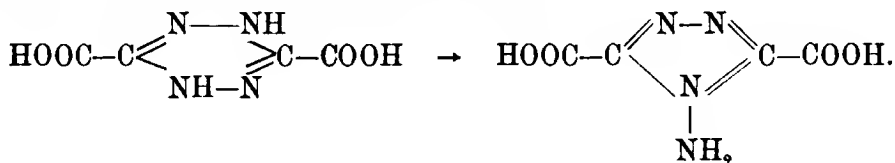
Beide Säuren lassen sich zur intensiv rot gefärbten Tetrazindicarbonsäure



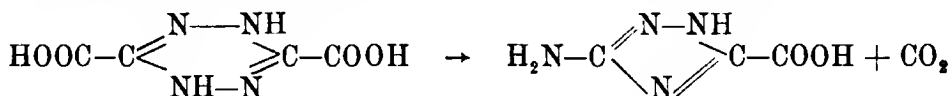
oxydieren.

¹⁾ Vgl. dazu S. 116.

Längere Behandlung mit hoch konzentrierter Kalilauge in der Wärme verursacht eine weitere Isomerisation der Bisdiazoessigsäure zur Dicarbonsäure des N-Amidotriazols:



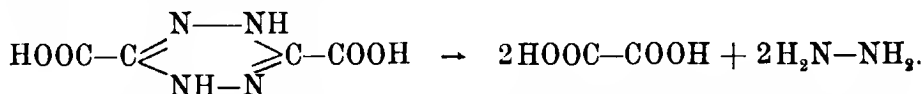
Dabei wird eine Amidogruppe aus dem Ring herausgedrückt, zufolge einer Reaktion, die uns schon mehrmals begegnet ist. Die Kontraktion erfolgt nebenbei aber auch so, daß die NH_2 -Gruppe am Kohlenstoff bleibt, der gleichzeitig sein Carboxyl verliert. Die N-Amidotriazol-dicarbonsäure ist begleitet von der C-Amidotriazolmonocarbonsäure



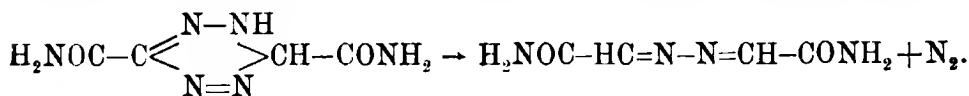
Man hat hier eine sehr überraschende, sonst nie beobachtete Sprengung des Hydrazingefüges.

Während in den Triazolderivaten der gepaarte Stickstoff zur Ruhe gebracht ist, sind die Dicarbonsäuren des Tetrazinrings noch durch Säuren aufspaltbar, und zwar hat sich die Gesetzmäßigkeit ergeben, daß die Gruppe $-\text{C}=\text{N}$ stets als Hydrazin, die Azogruppe dagegen, wie im einfachen Diazoessigester, als Stickstoff herausgenommen wird.

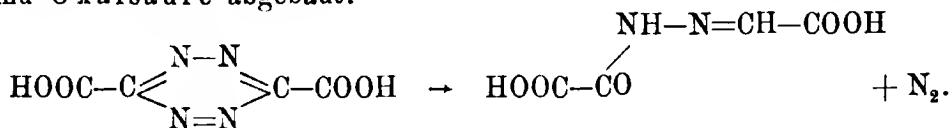
So ist bekanntlich das Hydrazin bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure entdeckt worden¹⁾:



Das Amid der isomeren Dihydrötetrazindicarbonsäure dagegen wird zerlegt in Stickstoff und das Aldazin des Glyoxylsäureamids (das wieder zu Hydrazin, Glyoxylsäure und Ammoniak abgebaut wird):



Tetrazindicarbonsäure spaltet ihre Azogruppe ab und wird über das Oxalylhydrazon der Glyoxylsäure zu Hydrazin, Glyoxylsäure und Oxalsäure abgebaut:



¹⁾ Curtius, Ber. **20**, 1632 [1887].

Tabelle VIII. Aliphatische Diazoverbindungen.

Verbindung	Darstellung	Siede- bzw. Schmelzpunkt und Farbe	Spaltungen	Literaturangaben
Diazomethan $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	Aus Nitrosomethylurethan und Alkali; aus Hydrazin, Chloroform und Alkali	Tiefgelbe Flüssigkeit vom Siedep. -23°	Sehr explosiv; Verwendung zu Methylierungen	v. Pechmann, Ber. 29, 855 [1895]; Staudinger und Kupfer, Ber. 45, 507 [1912]
Diazoessigester $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{OOC} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	Glycocollester und salpetrige Säure; Oxydation von Glyoxylesterhydrazon	Zitronengelbe Flüssigkeit, Siedep. $140-141^\circ$ (720 mm); $85-86^\circ$ (88 mm); Schmp. -22°	Fumarsäureester und Stickstoff, sekundär Pyrazolintricarbonester	Curtius, J. pr. Chem. 38, 407 [1888]
Diazoacetone $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	Aus dem Diazoanhydrid des Acetylacetons mit verdünnten Alkalien	Hellgelbe Flüssigkeit, Siedep. $46-47^\circ$ (15 mm)	Mit Wasser: N_2 und Acetylcarbinol; mit NH_3 : Propionamid	L. Wolff, Ann. 394, 39 [1912]
Diazoacetamid $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	Aus dem Ester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak	Goldgelbe Prismen vom Schmp. 114° u. z.	Analog wie beim Diazoessigester	Curtius, J. pr. Chem. 38, 411 [1888]
Phenyldiazomethan $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Aus Benzylazotat und Wasser	Rotbraunes zersetzliches Öl	Zerfällt in Stickstoff und Stilben; mit Wasser in Stickstoff und Benzylalkohol	Hantzsch und Lehmann, Ber. 35, 903 [1902]
Diazoacetophenon $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} - \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	Aus Amidoacetophenon mit salpetriger Säure	Gelbe Nadeln vom Schmp. 50°	Mit Bromwasserstoff Phenacylbromid	Angeli, Ber. 26, 1717 [1893]

Fortsetzung von Tabelle VIII.

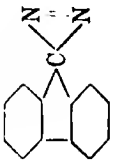


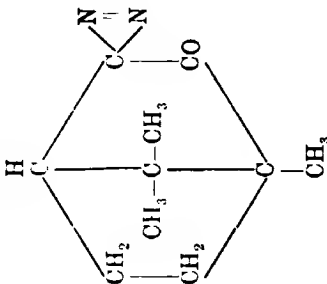
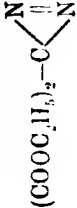

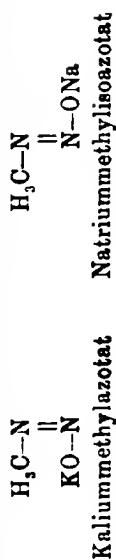
Diazofluoren 	Aus Fluorenhydrazon durch vorsichtige Oxydation	Tiefrote Nadeln vom Schmp. 94—95°	Beim Erhitzen auf 130°: N ₂ und Dibiphenyläthyl	Staudinger und Kupfer, Ber. 44, 2207 [1911]
Diazodimethoxydiphenylmethan 	Aus dem Hydrazon wie oben	Violette rhombische Kristalle vom Schmp. 103—104°	Selbstersetzung: N ₂ und Ketazin; bei 150°: Tetramethoxytetraphenyläthyl	Dieselben S. 2210
Diazodesoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot N=N$ 	Durch Oxydation des Hydrazons mit HgO	Orangerote Tafeln vom Schmp. 63°	Verliert bei Spaltungen allen Stickstoff	Curtius und Thun, J. pr. Chem. 44, 182; Curtius und Lang, ebenda S. 545 [1891]
Diazocampher 	Aus Amidocampher und salpetriger Säure	Gelbe Kristalle vom Schmp. 74°	Beim Erhitzen: N ₂ + Campherchinonazin, daneben Camphenon	Angeli, Gazz. 24, II; Ber. 26, 1718 [1893]
Diazomalonester $(COOC_2H_5)_2 - C \cdot N=N$ 	Aus Amidomalonester und salpetriger Säure	Grünlichgelbes Öl vom Siedep. 105°, (12 mm)	Sehr beständig	Piloty und Neresheimer, Ber. 39, 516 [1906]; Dissert. München 1908, S. 43; Dimroth, Ann. 373, 338 [1910]

Tabelle IX.
Azotate und Isoazotate der Fettreihe¹⁾.

Name und Formel	Bildung	Reaktionen	Charakteristik	Literaturangaben
Kaliummethylozoat $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{NOK} + \text{H}_2\text{O}$	Aus Nitrosomethylurethan und starkem Aetzkali	Gibt schon mit Wasser Diazomethan	Farblose Schuppen	Hantzsch u. Lehmann, Ber. 35 , 901 [1902]
Natriummethylozoat $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{NONa}$	Aus Nitrosomethylhydrazin, Aethylnitrit u. Methylat, durch Reduktion von Methylnitramin	Diazomethan entsteht erst mit Säuren, Oxydation führt zu Methylnitramin	Farblose verflzte Nadeln	Thiele, Ann. 376 , 252 [1910]
Kaliumbenzylazoat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-\text{N}=\text{NOK} + \text{H}_2\text{O}$	Aus Nitrosobenzylurethan wie oben	Mit Wasser: KOH und Phenyl-diazomethan, daneben, N_2 u. Benzylalkohol	Farblos	Hantzsch u. Lehmann, Ber. 35 , 903 [1902]
Natriumbenzylisoazotat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-\text{N}=\text{NONa}$	Aus Nitrosobenzylhydrazin mit Aethylnitrit wie oben	Gegen Wasser beständig, mit Säuren wird der Stickstoff abgespalten	Farblose Nadelchen	Thiele, Ber. 41 , 2810 [1908]; Ann. 376 , 255 [1910]
Natriumazotat d. o-Tolylsäureesters $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{NONa}$ 	Aus Nitrosophthalimidin und Natriummethylat	Entwickelt mit Wasser Stickstoff, trockene Kohlensäure, bildet α -Diazoo-tolylsäureester	Farblos	Oppé, Ber. 46 , 1097 [1913]

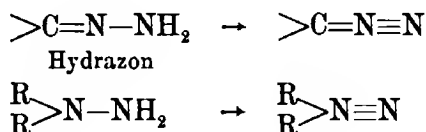
¹⁾ Wodurch sich die beiden isomeren Reihen konstitutionell unterscheiden, ist bis jetzt noch nicht sichergestellt. Wahrscheinlich liegt räumliche Isomerie vor, nach der die Azotate als syn-, die Isoazotate als anti-Verbindungen erscheinen würden:



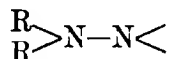
Zur Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen.

An Stelle der lange bewährten cyclischen Strukturformel von Curtius wird in neuerer Zeit die zuerst von Angeli¹⁾ angeregte und später von Thiele²⁾ eingehender diskutierte offene Formel mit dem System $>C=N\equiv N$ angewandt. Sie hat in formaler Hinsicht ohne Zweifel gewisse Vorteile gegenüber der Ringformel, eine tiefere Bedeutung für die Chemie der aliphatischen Diazokörper dürfte sie aber erst dann gewinnen, wenn es gelingen sollte, eine wirkliche Isomerie im Sinne der beiden Strukturmöglichkeiten, etwa wie bei Cyclopropan und Propylen, aufzufinden. Vorerst scheint uns kein zwingender Grund vorzuliegen, die cyclische Formel zu verlassen. Wir halten im Gegenteil diese für geeigneter, um das Wesen der fetten Diazoverbindungen auszudrücken. Der explosive Charakter der Diazoniumverbindungen, z. B. $C_6H_5 \cdot N \equiv N$,
Cl

sollte sich bei einem Molekül mit der Gruppe $>C=N\equiv N$ noch gesteigert wiederfinden, und das so beständige Phenylazid müßte, im Gewand der neuen Formulierung betrachtet³⁾, als $C_6H_5-N\equiv N$ wohl ohne weiteres zerfallen. Die alten Formeln dagegen lassen gerade in der Ringstruktur die Festigung des Stickstoffgefüges anschaulich hervortreten. Auch aus dem Zusammenhang mit der Entstehung der Diazokörper aus den Hydrazonen ergibt sich eine bemerkenswerte Schwäche der neuen Formulierung. Wie im Kapitel über die asymmetrischen sekundären Hydrazine ausgeführt wurde, erleiden diese eine ganz analoge Oxydation wie die Hydrazone; sie verlieren ebenfalls die zwei Wasserstoffatome der primären Aminogruppe. Die Reaktion sollte, im Lichte der offenen Formulierung, auch zu einer Diazoverbindung führen:



In Wirklichkeit polymerisieren sich hier die beiden Reste



zum Tetrazen. Diese spontane Polymerisierbarkeit fehlt anderseits den

¹⁾ Gazz. 24, II, 46 [1894].

²⁾ Ber. 44, 2522, 3336 [1911].

³⁾ Thiele überträgt seinen Vorschlag zur Konstitutionsänderung auch auf die den Diazoparaffinen verwandten Azidoverbindungen und auf den Stickstoffwasserstoff selbst.

Diazokörpern vollständig, obwohl man sie bei dem stark ungesättigten offenen System $>C=N-N<$ gerade so gut erwarten sollte. Wenn aber dieses System sich zu $>C<\overset{N}{\parallel}\overset{N}{\parallel}$ isomerisiert, so wird das verschiedenartige

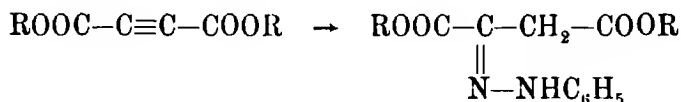
Verhalten der beiden Klassen wohl verständlich. Hantzsch und Lifschitz kommen neuerdings beim Studium der Absorptionsspektren der Diazoverbindungen zu Ergebnissen, die auch mit der cyclischen Formel aufs beste übereinstimmen ¹⁾.

2. Die Alkyl- und Arylhydrazone.

Die Kondensationsprodukte der Alkylhydrazine mit Aldehyden und Ketonen sind wenig untersucht und bieten auch wenig Interesse. Sie sind in den einfachen Reihen ziemlich stark basische, in Wasser erheblich lösliche Flüssigkeiten, die meist durch Säuren, z. T. schon durch Essigsäure, leicht rückwärts gespalten werden.

Sehr eingehend studiert und in außerordentlich zahlreichen Vertretern bekannt sind hingegen die Arylhydrazone, sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Aldehyde und Ketone.

Außer durch direkte Vereinigung der Komponenten hat man aromatische Hydrazone auch durch Addition von Arylhydrazin an Acetylene darstellen können. So das Phenylhydrazon des Oxalessigesters aus Acetylendicarbonester und Phenylhydrazin:

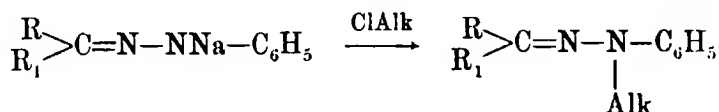


Da sich die Arylhydrazone außer vom Phenylhydrazin auch von dessen zahlreichen, im Benzolkern substituierten Derivaten (Tolyl-, Anisyl-, Brom-, Nitro- u. dgl.-phenylhydrazin) und von den Naphtylhydrazinen ableiten, so sind von jedem bekannten Aldehyd und Keton mehrere Arylhydrazone bekannt ²⁾. Wir werden uns aber im folgenden nur an die Phenylhydrazone halten, da sie die Reaktionen der gesamten Gruppe im großen und ganzen vollständig wiedergeben. Die Hydrazone, die aus den sekundären Hydrazinen $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{R})_2$ hervorgehen, besitzen keine besondere Bedeutung, weil an den wichtigeren Reaktionen der Arylhydrazone das hier fehlende Iminwasserstoffatom Anteil hat.

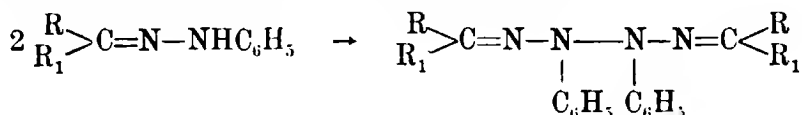
¹⁾ Ber. 45, 3022 [1912].

²⁾ Ueber die gegenseitige Verdrängung von Hydrazinen in Hydrazonen vgl. Votoček und Vondráček, Ber. 37, 3848 [1904].

Dieser Iminwasserstoff ist durch Natrium ersetzbar. Dadurch ist die Möglichkeit der Einführung von Alkyl- und Acylgruppen gegeben:

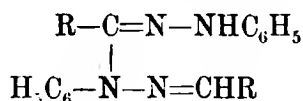


Durch Oxydationsmittel, so durch Quecksilberoxyd¹⁾ oder bei der Einwirkung von Amylnitrit²⁾ in der Wärme wird der Wasserstoff durch Oxydation weggenommen, und zwei Moleküle treten am Stickstoff zu den gelben Tetrazonen („Hydrotetrazonen“) zusammen, die als Hydrazonanalogue des Tetrazans aufzufassen sind³⁾:

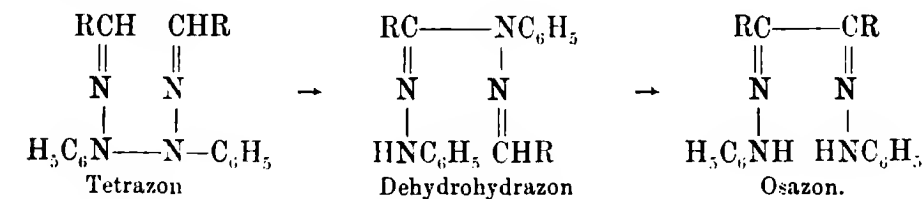


Die Tetrazone lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Diese Färbung ist der Ausdruck der sog. Bülow'schen Reaktion auf Arylhydrazone, nach der die Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure mit einem Oxydationsmittel versetzt wird. Der Chemismus der Farbreaktion ist noch unbekannt.

Daneben entstehen unter Oxydation am Kohlenstoff Osazone, aus Benzalphenylhydrazon Benzilosazon, und außerdem durch unsymmetrische Oxydation die sog. Dehydrohydrazone⁴⁾



Sie entstehen auch aus den Tetrazonen durch eine interessante Umlagerung beim Schmelzen und können weiter in die Osazone übergeführt werden, eine bemerkenswerte Beziehung der drei Oxydationsprodukte zu einander⁵⁾.



¹⁾ Minunni, Gazz. **22** [2], 228; **26** [1], 448.

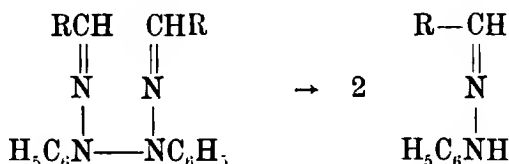
²⁾ v. Pechmann, Ber. **26**, 1046 [1893].

³⁾ Es empfiehlt sich für die früheren Hydrotetrazone die Einführung der korrekteren Bezeichnung Tetrazone, nachdem dieser Name, der früher den Oxydationsprodukten der asymmetrischen Hydrazine gehörte, dort durch den richtigeren „Tetrazene“ ersetzt ist.

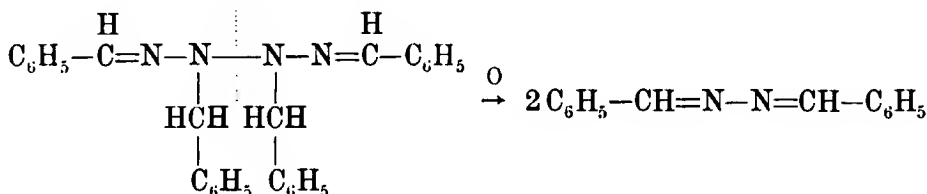
⁴⁾ Minunni, a. a. O.

⁵⁾ Vgl. dazu Chattaway, Proc. Chem. Soc. **24**, 175 [1903].

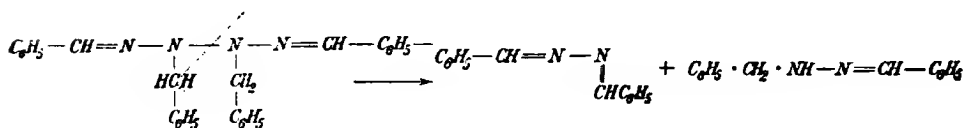
Durch Reduktion werden die Tetrazone wieder in die Hydrazone zurückverwandelt:



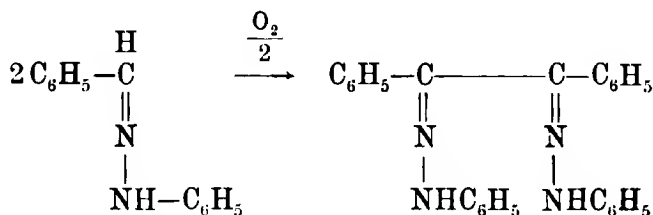
Dibenzal-dibenzyltetrazon wird durch weiter gehende Oxydation in zwei Moleküle Benzalazin gespalten¹⁾:



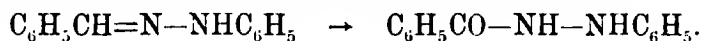
Mineralsäuren zerlegen in Benzalazin und Benzalbenzylhydrazon.



Bei einigen aromatischen Phenylhydrazonen hat man schon durch Oxydation mit Luftsauerstoff (Autoxydation) den Wasserstoff vom Kohlenstoff wegnehmen und Kohlenstoffsynthese erreichen können. Benzalphenylhydrazon geht so in Benzilosazon über²⁾:



Unter der Wirkung des Sonnenlichts wird Benzalphenylhydrazon durch Nitrobenzol zu Benzoylphenylhydrazin oxydiert³⁾:



Hierbei sei auch der merkwürdigen Veränderung Erwähnung getan, die viele Arylhydrazone schon bei kurzer Belichtung erleiden. Sie färben

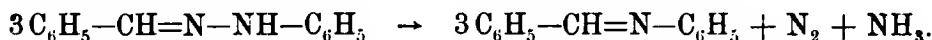
¹⁾ Curtius, J. pr. Chem. **62**, 87 [1900].

²⁾ H. Biltz, Ann. **305**, 165 [1899]. Vgl. auch Japp und Klingemann, Ann. **247**, 233 [1888].

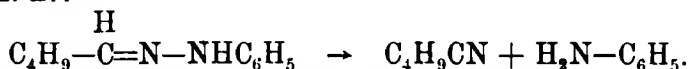
³⁾ Ciusa, Gazz. **39**, 311 [1909].

sich dabei oberflächlich rosa bis violett und verlieren im Dunkeln die Farbe wieder¹⁾. Man bezeichnet diese Erscheinung nach Stobbe als „Phototropie“.

Einen interessanten Verlauf nimmt die Selbstzersetzung des Benzalphenylhydrazons, die beim Erhitzen über 210° einsetzt²⁾. Sie geht nach zwei Richtungen vor sich und liefert Stilben, Stickstoff und Benzol: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=N—NH—C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_5 + 2\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_6$ und Benzalanilin, Stickstoff und Ammoniak³⁾:



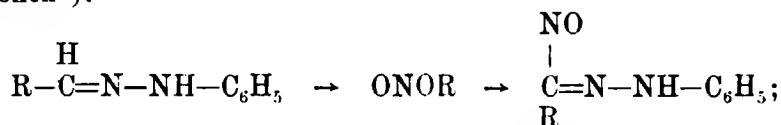
Die Reaktion zeigt in ihrer erster Richtung eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Zerfall des Benzalazins. Beim Erhitzen mancher Hydrazone mit Kupferchlorür kann die Zersetzung zur Bildung von Nitrilen führen⁴⁾, z. B.:



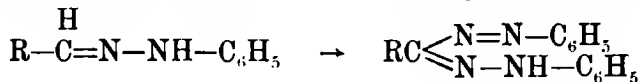
An sich wird der Iminwasserstoff der Phenylhydrazone nicht besonders leicht oxydiert; die Hydrazone sind im Gegensatz zu den Hydrazinen gegen Fehling und ammoniakalische Silberlösung resistent. Daraus ergibt sich eine Methode, die beiden nebeneinander quantitativ zu bestimmen, was für die kinetische Untersuchung der Hydrazonbildung und -spaltung von Wichtigkeit werden könnte.

Salpetrige Säure gibt mit den Arylhydrazonen keine N-Nitrosoverbindung, während z. B. Benzalbenzylhydrazon leicht in dieser Form damit reagiert⁵⁾.

Dagegen kondensieren sich Phenylhydrazone mit Alkylnitrit und Natriumäthylat nach Art der Acetessigestersynthese zu den Nitrosohydrazonen⁶⁾:



in gleicher Weise mit Diazobenzol zu Formazylverbindungen (vgl. diese S. 140):



¹⁾ Vgl. dazu die Arbeiten von Padoa, z. B. Chem. Zentralbl. 1909, II, 809; 1910, I, 32, 520.

²⁾ Chattaway, Cumming und Wilsdon, Chem. Soc. 99, 1950 [1911]. Vgl. auch L. Wolff, Ann. 894, 90 [1912].

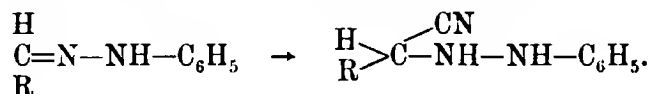
³⁾ In ihrem Wesen gleicht diese Zersetzung der Fischerschen Indolreaktion. Vgl. dazu die Theorie auf S. 123.

⁴⁾ Arbusow, Ber. 48, 2296 [1910].

⁵⁾ Curtius, J. pr. Chem. 62, 83 [1900].

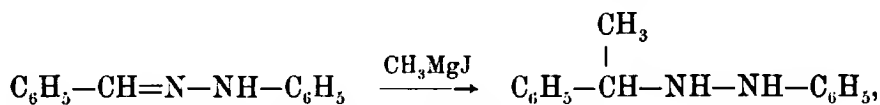
⁶⁾ Näheres darüber siehe S. 145.

Wir sind damit zu den Reaktionen der Phenylhydrazone gekommen, die sich am System $\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ abspielen und die im wesentlichen auf die Additionsfähigkeit der Doppelbindung zurückzuführen sind. So wird ebenso wie von den Schiff'schen Basen leicht Blausäure aufgenommen¹⁾. Es entstehen die Nitrile von α -Phenylhydrazidosäuren



Diese Reaktion, die schon mehrfach für Synthesen Verwendung gefunden hat (siehe z. B. S. 26), gilt allerdings nur für die Phenylhydrazone aliphatischer Aldehyde.

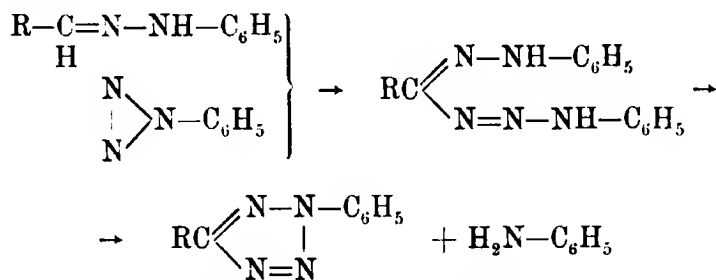
Die Anlagerung organischer Magnesiumhalogenide an die Doppelbindung der Hydrazone erfolgt viel weniger glatt als bei den Schiff'schen Basen²⁾. Man hat zwar in einigen Fällen Anhaltspunkte für das Entstehen der homologen Hydrazoverbindungen erhalten, z. B.



diese selbst aber nur bei Aldazinen isoliert³⁾.

Bei Ausschluß von Wasser addieren die aromatischen Aldehydhydrazone — wie viele Imine — starke Säuren, wie HBr, HJ, H_2SO_4 , auch Eisenchlorid, zu farbigen Additionsprodukten⁴⁾.

Mit Diazobenzolimid lassen sich die Arylhydrazone bei Gegenwart von Natriumäthylat zu Tetrazolen kondensieren; dabei wird Anilin abgespalten⁵⁾:



Das Zwischenprodukt konnte isoliert werden. Auch wurde bewiesen, daß das Anilin aus dem Phenylazid hervorgeht.

¹⁾ v. Miller und Plöchl, Ber. **25**, 2023, 2057 [1892].

²⁾ Busch und Rinck, Ber. **38**, 1761 [1905].

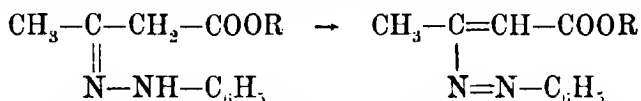
³⁾ Busch und Fleischmann, Ber. **43**, 741 [1910].

⁴⁾ Ciusa, Gazz. **41**, I, 666 [1911].

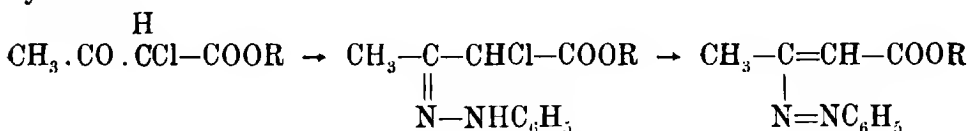
⁵⁾ Dimroth und Merzbacher, Ber. **40**, 2402 [1907]; **43**, 2899 [1910].

Die Oxydation der Keto-Phenylhydrazone.

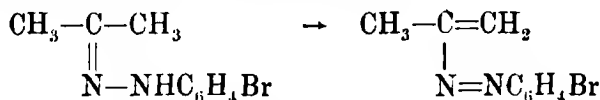
Während Aldehydphenylhydrazone je nach der Wahl des Oxydationsmittels zu Tetrazonen, Osazonen oder auch Dehydrohydrazonen oxydiert werden können, findet man bei den Ketophenylhydrazonen Fälle von einer anderen Art des oxydativen Eingriffs. Sie reagieren dabei in einer tautomeren Hydrazo-äthylen-Form und geben demgemäß ungesättigte Phenylazoverbindungen, so z. B. das Phenylhydrazon des Acetessigesters Phenylazocrotonester¹⁾:



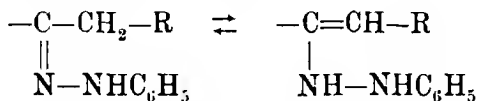
Der gleiche Körper entsteht aus α -Chloracetessigester und Phenylhydrazin:



Auch die p-Bromphenylhydrazone von Aceton und Acetophenon werden, bei längerer Einwirkung des Luftsauerstoffs, in rote, sehr zersetzliche Azokörper umgewandelt²⁾:



Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß diese interessanten Reaktionen auf eine Desmotropie der Ketophenylhydrazone zurückzuführen sind, derart daß die Enolisierungstendenz der Ketone sich bei den Hydrazonen als Imin-Amin-Tautomerie wieder findet:



Man hat sich dabei vorzustellen, daß die Lösungen der Hydrazone minimale Mengen der Hydrazoäthylenform im Gleichgewicht mit normalem Hydrazon enthalten und daß jenes reaktionsfähige Isomere durch den Eingriff des Oxydationsmittels dauernd dem Gleichgewicht entzogen wird, ebenso wie die Bromierung des Acetons ihren Weg über das chemisch direkt nicht nachweisbare Oxypopylen (Enol) nimmt³⁾.

Die vorliegende Phenylhydrazon-Hydrazoäthylen-Tautomerie lädt zu einer eingehenderen Untersuchung ein. Sie zeigt nach dem vorliegen-

¹⁾ Nef, Ann. **266**, 74 [1891].

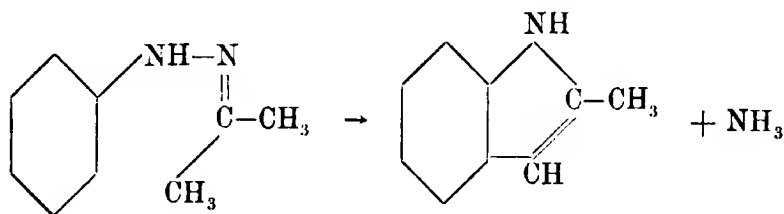
²⁾ Freer, Ber. **30**, 736 [1897]; Am. Chem. Journ. **21**, 14 [1898].

³⁾ Lapworth, Chem. Soc. **85**, 30 [1904].

den Material schon deutlich, daß die Enolisierbarkeit der Aldehyde und Ketone, die einen großen Teil ihrer Reaktionen ermöglicht, auch in dem System der Hydrazone wieder zu finden ist.

3. Unter Ringschließung verlaufende Reaktionen der Hydrazone.

Sehr häufig setzt die Zusammensetzung, d. h. die Art der Substituenten, einen Aldehyd oder ein Keton in den Stand, mit Hydrazinen nicht nur zum Hydrason zusammenzutreten, sondern von diesem ersten Reaktionsprodukt aus — häufig mit großer Geschwindigkeit — intramolekular weiter zu reagieren. Dies führt in der Regel zur Bildung eines heterocyclischen Ringes. Wohl die bedeutsamste Reaktion dieser Art ist die von E. Fischer entdeckte Indolsynthese. Sie besteht darin, daß die Arylhydrazone von Ketonen teils schon beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren¹⁾, teils erst in der Chlorzinkschmelze²⁾ Ammoniak abspalten und in α -substituierte Indole übergehen. So z. B. das Phenylhydrason des Acetons in α -Methylindol:



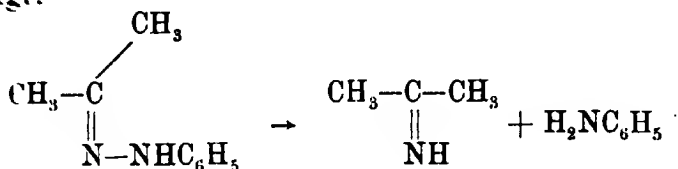
Da auch die sekundären Phenylhydrazone (z. B. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5$) der Indolreaktion unterliegen und dabei N-Alkylindole liefern, so ist es mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit der doppelt gebundene Stickstoff, der zusammen mit drei Wasserstoffatomen als NH_3 das Molekül verläßt. Im übrigen ist man bis vor kurzem dem Mechanismus der seltsamen Umformung verständnislos gegenüber gestanden. Im Zusammenhang mit Studien über die Wirkung des Chlorzinks als Kondensationsmittel hat nun Reddelien³⁾ eine recht interessante Interpretation des Vorgangs versucht. Er soll nach ihr eingeleitet werden durch eine geringfügige hydrierende Spaltung des Hydrazone an der Stickstoffbindung, veranlaßt durch naszenten Wasserstoff, wie er ja — namentlich unter Mitwirkung

¹⁾ Fischer und Heß, Ber. 17, 559 [1884]; 19, 1563 [1886].

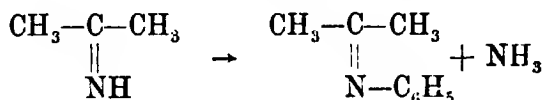
²⁾ Ann. 236, 116 [1896]. Die Indolsynthese tritt auch unter der katalytischen Mitwirkung von Kupferchlorür ein (Arbusow und Tichwinsky, Ber. 43, 2301 [1910]).

³⁾ Ann. 388, 179 [1912].

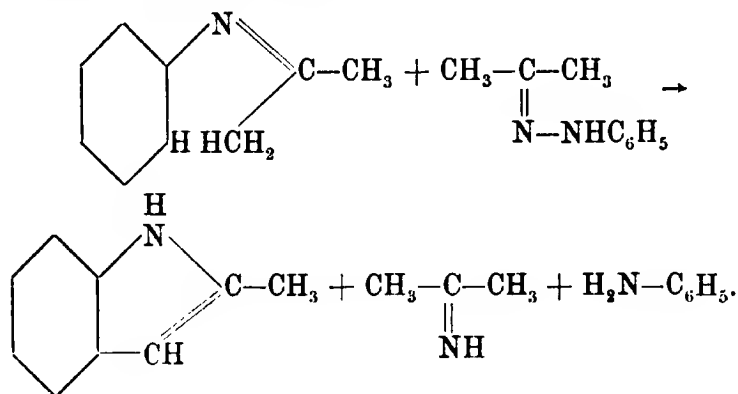
von Ketonen — sehr leicht aus Phenylhydrazin oder seinen Derivaten¹⁾ dargestellt wird. Dadurch wird neben Anilin das entsprechende Keto-



Dieses Ketoimin erfährt durch das gebildete Anilin eine Umsetzung zum Anil

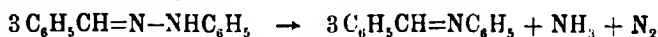


Jetzt soll an diesem zur Indolbildung disponierten Anil der Ringschluß vollzogen werden, indem ein zweites Molekül Phenylhydrazon die beiden im Weg stehenden Wasserstoffatome aufnimmt:



Diese Phase hat nichts Befremdendes, wenn man daran denkt, daß Phenylhydrazin (und daher wohl auch die Phenylhydrazone) bei vielen Reaktionen ausgesprochen dehydrierend wirkt, so z. B. bei der Osazonbildung, dann in einem hier besonders gut verwertbaren Fall, beim Uebergang von Phenylmethylpyrazolon in Bisphenylmethylpyrazolon²⁾. Bei der Indolbildung entstehen dann aus der Reaktion selbst wieder die sie einleitenden Bestandteile, Imin und Anilin. Man könnte eine Schwierigkeit für den Reddelienschen Erklärungsversuch in dem Umstand erblicken, daß auch die Hydrazone der asymmetrischen Aryl-

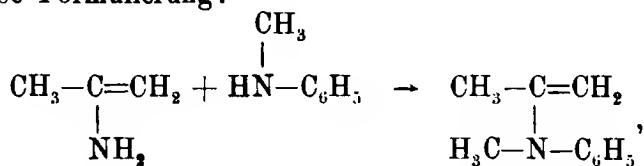
¹⁾ Der Verlauf der Selbstzersetzung von Phenylhydrazonen, der oben (S. 120) besprochen wurde, schließt eine gegenseitige intermolekulare Dehydrierung in sich und enthält in der Gleichung:



schon die Prämissen für die Theorie von Reddélien.

²⁾ Knorr, Ber. 17, 2045 [1884]; vgl. auch S. 195.

alkylhydrazine in Indole übergehen und daß hierbei die Verdrängung des Ammoniaks aus dem Imin durch ein sekundäres Amin erfolgen muß. Da aber neben dem Imin aller Wahrscheinlichkeit nach in minimalen Mengen auch das tantomere Aminoäthylen existieren wird, ergibt sich die zwanglose Formulierung:



durch die die Beziehungen zum Indolring sogar besonders anschaulich dargetan werden.

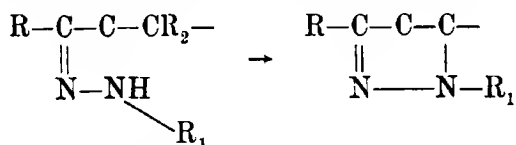
Die Funktion des Chlorzinks bestünde also darin, zuerst die für die Lieferung des katalytisch wirkenden Wasserstoffs ¹⁾ notwendige Selbstzersetzung des Phenylhydrazons zu beschleunigen und weiter den gleichen Einfluß gegenüber der Reaktion Imin \rightarrow Anil auszuüben.

Es wäre wünschenswert, wenn die an sich sehr plausible Theorie über den Mechanismus der in in ihrem Wesen so lange rätselhaften Indolsynthese noch besser durch experimentelles Material gestützt würde. Dazu bietet sie die günstigsten Handhaben.

Ihr gegenüber steht die Anschauung, daß die Indolreaktion nicht eine Kette von Einzelprozessen umfaßt, daß sie vielmehr ähnlich der Benzidinumlagerung ein intramolekularer Stabilisierungsprozeß ist, den die Abdrängung eines Moleküls Ammoniak begleitet.

Die Umwandlung von 1-Phenylthiosemicarbazid in Amidobenzthiazol (siehe S. 217) deckt sich so vollkommen mit der Indolsynthese, daß hier auf sie aufmerksam gemacht werden muß. (Man vergl. auch S. 59 u. 88). Zum Uebergang der Säurehydrazide in Idolinone siehe S. 184.

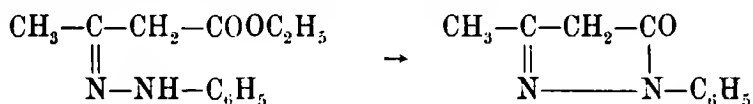
Die zweite Art von inneren Kondensationen der Hydrazone treffen wir in den mannigfaltigen Pyrazolbildungen. Der Pyrazolring kann sich immer schließen, wenn in der geeigneten (β -)Stellung am Kohlenstoff ein Substituent R_2 steht, der mit dem Wasserstoff der Hydrazongruppe (als Wasser, Alkohol, Chlorwasserstoff u. dgl.) austreten kann:



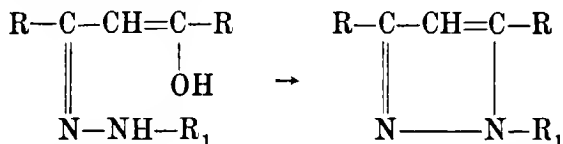
So gehen die Hydrazone der β -Keto- oder Aldehyd-säure-ester unter Abspaltung von Alkohol in die für den Aufbau des Antipyrins und neuer-

¹⁾ Er sollte auch durch Zugabe geringer Mengen von Zinkstaub zur Phenylhydrazon-Chlorzinkschmelze beschafft werden können.

dings in der Farbstoffindustrie wichtigen Pyrazolone über, z. B. Acetessigesterphenylhydrazon in 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon¹⁾:

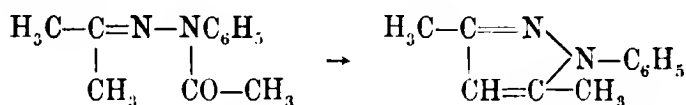


Die Hydrazone von β -Diketonen oder Ketoaldehyden bilden (aus der Enolform) die Pyrazole selbst:

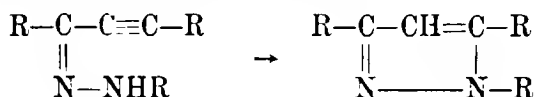


Die beiden Reaktionen verlaufen häufig mit großer Geschwindigkeit, so daß bei der Umsetzung zwischen den stickstofffreien Komponenten mit den Hydrazinen die Hydrazone gar nicht in Erscheinung treten.

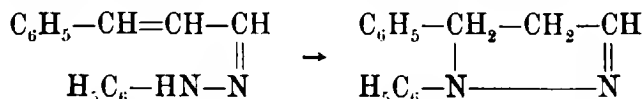
Auch bei der Acylierung einfacher Hydrazone können Pyrazole entstehen²⁾; z. B.:



Die Pyrazolsynthese läßt sich dadurch erweitern, daß auch die Hydrazone von Acetylen-ketonen und -aldehyden sich außerordentlich leicht zu Pyrazolen isomerisieren; dabei addiert sich die Endgruppe $-\text{NHR}_1$ an die dreifache Bindung:



Auch auf die Aethylenreihe ist diese Isomerisation übertragbar; die Hydrazone α - β ungesättigter Ketone und Aldehyde gehen dabei in Dihydropyrazole oder Pyrazoline über, z. B.:



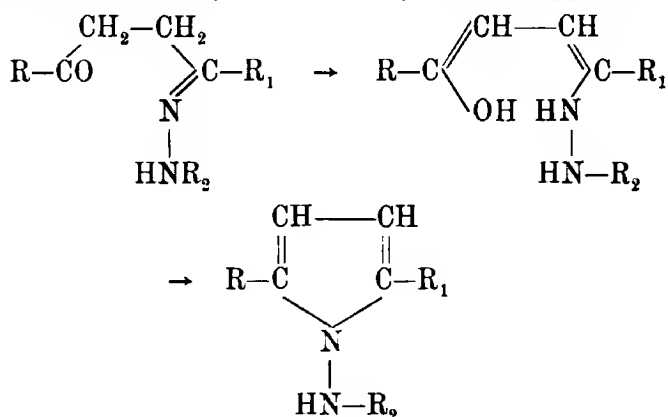
Hierbei hat sich für die Geschwindigkeit der Umlagerung eine gewisse Abhängigkeit von der Natur des Ketons ergeben, indem α - β ungesättigte aliphatische Aldehyde und Ketone (Acrolein, Mesityloxyd) mit Hydrazinen alsbald die Pyrazoline liefern, während die meist existenzfähigen Hydrazone der aromatischen Aldehyde und Ketone dies erst bei katalytischer Beschleunigung, z. B. beim Kochen mit Eisessig, tun.

¹⁾ Knorr, Ber. 18, 31, 931, 2256 [1885]; Ann. 236, 137 [1887].

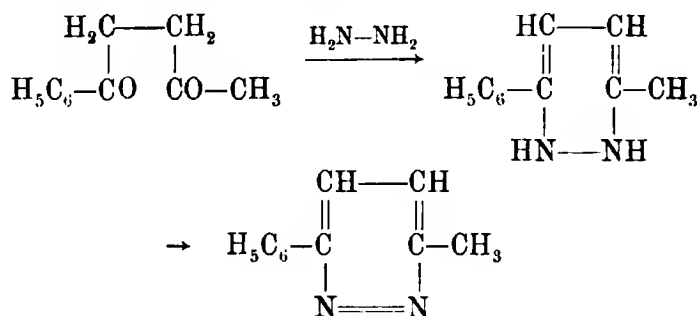
²⁾ Friedel u. Combes, Bull. [3] 11, 115 [1894].

Doch hat man auch in der aromatischen Reihe bestimmte Typen angetroffen, bei denen die Hydrazone nicht isoliert werden können¹⁾.

Mit 1—4 Diketonen und ihren Derivaten gehen primäre Hydrazine, zweifellos ebenfalls über die Phase des Hydrazons bzw. des tautomeren Enolhydrazids, in N-Alkyl- oder Aryl-aminopyrrole über²⁾:



Diese Reaktion kann aber auch symmetrisch verlaufen und liefert dann Derivate des Pyridazins³⁾, z. B.:



Dabei ist das primär zu erwartende Dihydropyridazin nicht faßbar, verwandelt sich vielmehr unter Wasserstoffverlust in das Pyridazin.

4. Die Osazone.

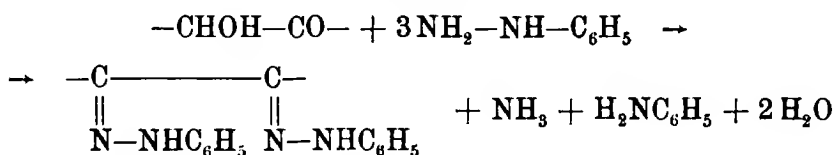
Als Osazone bezeichnet man die Phenylhydrazone von 1-2-Dicarbonylverbindungen (Aldehyden und Ketonen). Sie entstehen aus diesen bei Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin, außerdem aber auch aus α -Oxyaldehyden und -ketonen. Dabei wird die Alkoholgruppe durch ein drittes Molekül Phenylhydrazin zur Ketogruppe dehydriert⁴⁾:

¹⁾ Näheres siehe bei Auwers u. Müller, Ber. **41**, 4230 [1908]; Auwers u. Voss, ebenda **42**, 4411 [1909]; H. Bauer u. Dieterle, Ber. **44**, 2697 [1911].

²⁾ Smith, Ann. 289, 312 [1896].

²) Smith, a. a. O.; Paal u. Dencks, Ber. **36**, 491 [1903].

⁴) E. Fischer, Ber. 17, 579 [1884]; 21, 984 [1888].



Es dürfte sich bei dieser Reaktion wohl um die tautomere Umlagerung des primären Monophenylhydrazons in eine Form handeln, die leicht dehydriert wird, etwa $-\text{C}-\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$; an sich wäre die so

$$\begin{array}{c}
 || \\
 \text{C}-\text{OH}
 \end{array}$$

glatt erfolgende Dehydrierung einer sekundären Carbinolgruppe nicht recht verständlich.

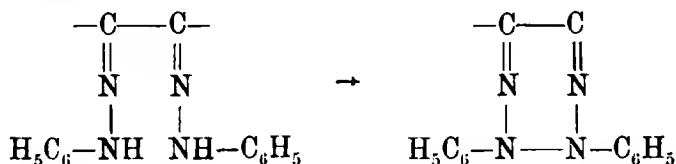
Diese Art der Osazonbildung ist besonders in der Zuckerreihe des öfteren angetroffen worden.

Da bei der Spaltung der Osazone die sog. „Osone“ $-\text{CO}-\text{CO}-$ erhalten werden können, so bedeutet hier die Reaktion mit Phenylhydrazin die Oxydation einer dem Carbonyl benachbarten Alkoholgruppe.

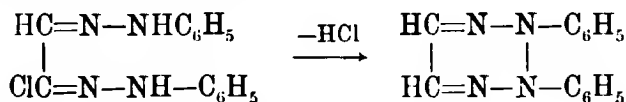
Von der Entstehung der Osazone durch Autoxydation der Phenylhydrazone war schon oben die Rede.

Die beiden typischen Ringschlußreaktionen der Osazone sind:

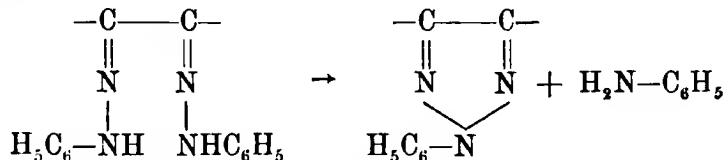
1. Ihr Uebergang in Osotetrazone, der durch Oxydation herbeigeführt wird¹⁾:



Chlorglyoxal-osazon geht durch Einwirkung von Alkali glatt in Glyoxal-osotetrazon über²⁾:



2. Die innere Kondensation zu Osotriazolen unter Abspaltung von Anilin:



Sie erfolgt unter der Einwirkung von Säuren.

¹⁾ v. Pechmann, Ber. 21, 2752 [1888].

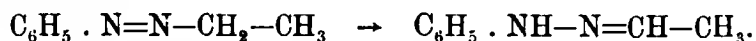
²⁾ Dieckmann u. Platz, Ber. 38, 2986 [1905].

Tabelle X.

Verbindung	Bildung	Eigenschaften	Literaturnachweis
$\begin{array}{c} \text{Glyoxalosazon} \\ \text{HC} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{N-NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N-NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Aus Glyoxal und Phenylhydrazin, aus Formaldehyd oder Trichlormilchsäure u. Phenylhydrazin	Feine hellgelbe Blättchen vom Schmp. 179°	E. Fischer, Ber. 17, 575 [1884]; v. Pechmann, Ber. 30, 2460 [1897]
$\begin{array}{c} \text{Diacetylosazon} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{HN}-\text{N} \quad \text{N-NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Aus den Komponenten, beim Erhitzen von Brenztraubensäurephenylhydrazon	Schmp. 239° u. Z.	v. Pechmann, Ber. 20, 3164 [1887]; Japp u. Klingemann, Ann. 247, 222 [1888]
$\begin{array}{c} \text{Benzilosazon} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{HN}-\text{N} \quad \text{N-NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Aus Benzil oder Benzoin mit Phenylhydrazin durch Autoxydation von Benzalphenylhydrazon	Gelbe Nadeln, α -Schmp. 214—215° β -Schmp. 235°	Pickel, Ann. 232, 230 [1886]; Ingle u. Mann, Chem. Soc. 67, 611 [1895]
$\begin{array}{c} \text{Dioxyweinsäureosazon} \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{HN}-\text{N} \quad \text{N-NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Aus Dioxyweinsäure und salzsaurem Phenylhydrazin	Schmp. 194—196°, der Ester ist in 3 Isomeren bekannt	Farchy u. Tafel, Ber. 26, 1983 [1893]
$\begin{array}{c} \text{Glucose-osazon} \\ \text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{C}-\text{C}=\text{N-NHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N-NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Aus Glucose oder Fructose, d-Manose und Phenylhydrazin	Feine gelbe Nadeln vom Schmp. 204—205°	E. Fischer, Ber. 17, 579 [1884]; 20, 821 [1887]

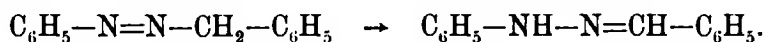
5. Die Isomerie zwischen Hydrazonen und Azokörpern.

Schon in dem Kapitel über die Hydrazoverbindungen war davon die Rede, daß die durch Oxydation aus ihnen entstehenden Azokohlenwasserstoffe der aliphatischen und namentlich der gemischt-aromatischen Reihe eine mehr oder weniger große Tendenz zum Uebergang in die isomere Hydrazonform zeigen. Das erste Beispiel für diese Reaktion ist der von E. Fischer entdeckte Uebergang von Phenylazoäthan in Acetaldehyd-phenylhydrazon¹⁾:



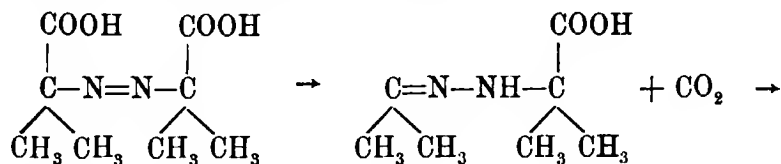
Diese Isomerisation wird durch Säuren und auch durch Alkalien²⁾ katalytisch stark beschleunigt. Nach den vorliegenden Angaben scheint sie vollständig zu verlaufen und nicht zu einem Gleichgewicht zu führen. Man ist daher berechtigt, das Hydrazon als das energieärmere, d. h. stabile Isomere zu betrachten. Noch größer sind die Stabilitätsunterschiede bei einigen Verbindungen, die unlängst von Thiele dargestellt worden sind, beim ω -Azotoluol, das sehr leicht zu Benzalbenzylhydrazon

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
umgelagert wird, und beim Phenylazophenylmethan



Die letztgenannte Verbindung entsteht nur bei vorsichtiger Oxydation von Benzyl-phenylhydrazin mit Hilfe von Hydroperoxyd in ammoniakalischer Lösung. In vielen Fällen treten daher die Hydrazone als scheinbar primäre Oxydationsprodukte von Hydrazoverbindungen auf, dabei aber wohl immer mit großer Umlagerungsgeschwindigkeit aus den Azoisomeren entstehend (vgl. z. B. die Oxydation der Phenylhydrazinoessigsäure zum Glyoxylsäurephenylhydrazon und den Gang der Kishnerschen Hydrazonsynthese aus primären Aminen S. 15).

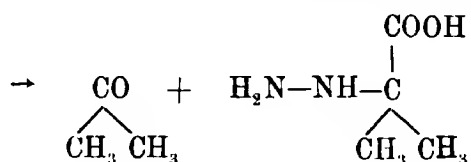
Hierher gehört auch die Veränderung, die Azoisobuttersäure bei Einwirkung von Mineralsäuren erfährt. Unter Abspaltung von Kohlendioxyd entsteht ein Hydrazon des Acetons, das weiter in dieses Keton und Hydrazino-isobuttersäure zerfällt³⁾:



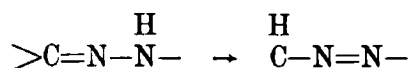
¹⁾ Ber. **29**, 794 [1896].

²⁾ Bamberger, Ber. **36**, 56 [1903].

³⁾ Thiele u. Heuser, Ann. **290**, 8 [1896].



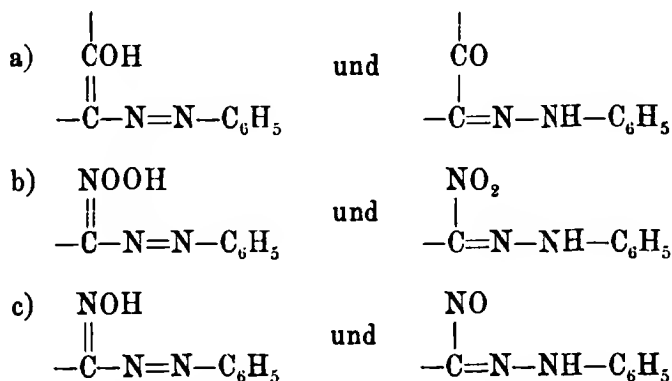
Die besprochenen Beziehungen zwischen Azokörpern und Hydrazonen gestatten den einwandfreien Schluß, daß, wenigstens bei den einfachen Verbindungen dieser Gruppe, die Hydrazonform die begünstigte und daher stabile ist. Für ein Gleichgewicht zwischen Hydrazon und Azokörper, also für die Umkehrbarkeit der Reaktion gemäß



könnte die Beobachtung sprechen, daß das Reaktionsprodukt von Benzalazin und Bromphenylmagnesium, das Benzylidendiphenylmethyl-

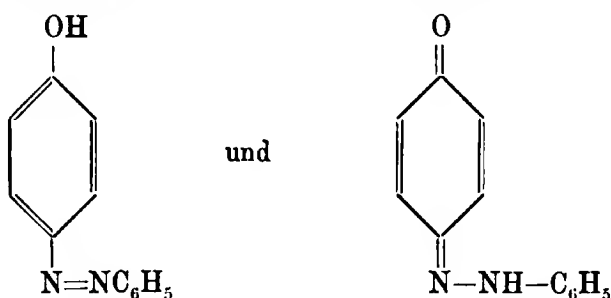
hydrazon $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NH}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ außerordentlich leicht Stickstoff abspaltet¹⁾. Allerdings ist die Azokonstitution dieses vermeintlichen Hydrazons durchaus nicht ausgeschlossen, wenn man an eine Anlagerung der Grignard-Verbindung in 1—4-Stellung denkt.

Weit komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn dem am Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatom Komplexe angelagert sind, die das für die Umlagerung in die Hydrazonform notwendige Wasserstoffatom ihrerseits festzuhalten vermögen. Solche Komplexe sind die Gruppen C=O, NO₂ und NO. Wir kommen so zur Konkurrenz der Systeme

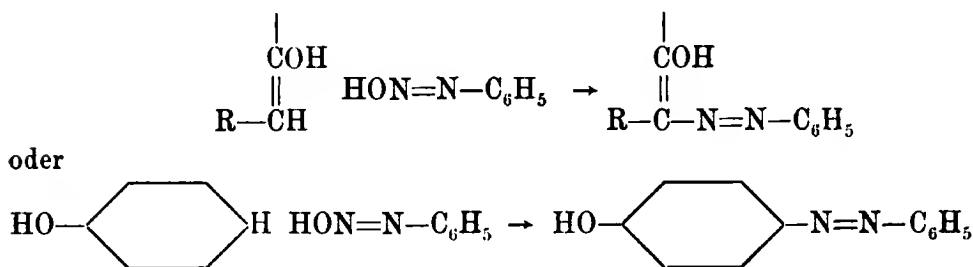


und weiterhin d) zu der prinzipiell zu a) gehörenden Tautomerie zwischen Azophenolen und Chinonhydrazonen:

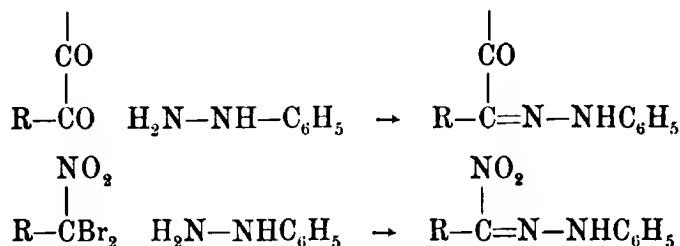
¹⁾ Busch u. Fleischmann, Ber. 43, 741 [1910].



Bei den angeführten Verbindungstypen ist — abgesehen von Fall c — jeweils nur eine Form bekannt. Daher verdichtet sich das Problem auf die Frage, welche Konstitution dieser einen Form zukommt. Die tautomeren Substanzen, die hier zu behandeln sind, wurden zuerst durch Kombination von Diazobenzol mit enolisierbaren Ketonen (β -Ketocarbonsäureestern, β -Diketonen u. dgl.) [a], mit aci-Nitroparaffinen [b], mit aromatischen Phenolen [d] gewonnen. Die Versuche, ihre Struktur aus dem Schema ihrer Bildung:



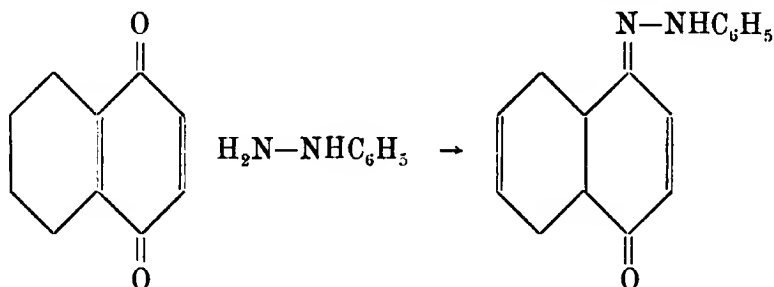
abzuleiten, scheiterte, abgesehen von der Unzulänglichkeit einer solchen Methode, an der experimentellen Tatsache, daß die Vertauschung der Oxydationsstufe der beiden Komponenten das gleiche Endprodukt lieferte:



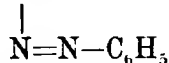
So entsteht dieselbe Verbindung aus Malonsäure und Diazobenzol, wie aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin¹⁾. In der aromatischen Reihe²⁾ geben Chinon + Phenylhydrazin das gleiche Produkt, wie Phenol + Diazobenzol:

¹⁾ R. Meyer, Ber. **21**, 118 [1888]; **24**, 1241 [1891].

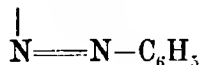
²⁾ Zincke u. Bindewald, Ber. **17**, 3026 [1884].



Die Entstehungsweise kann hier also selbst demjenigen, der ihr sonst eine Bedeutung bei der Strukturbestimmung beimißt, gar nichts sagen. Man könnte nun von vornherein meinen, daß die chemischen Differenzen zwischen Azokörpern und Phenylhydrazonen genügend groß sein müßten, um das Geheimnis der Konstitution ohne Schwierigkeit enthüllen zu lassen. Diese Differenzen waren bei den einfachen Isomeren ziemlich erhebliche, und die beiden Gruppen, Azoparaffine und einfache Hydrazone waren, jede für sich, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften scharf definierbar¹⁾. Wieweit aber der Charakter der Hydrazon- und der Azogruppe durch den sicherlich höchst bedeutsamen Einfluß einer benachbarten Carbonyl- und Enolgruppe verändert wird, das vermögen wir aus jener Erfahrung heraus nicht zu entnehmen. Auch die Kenntnis einiger Phenylazoäthylenverbindungen mit der Gruppe $-\text{C}=\text{CH}-$



(S. 122^f) erlaubt uns keine sicheren Schlüsse auf ein davon abgeleitetes Hydroxyderivat $-\text{C}=\text{COH}-$



Wir werden in der folgenden speziellen Besprechung dartun, wie auch die äußerst zahlreichen Bemühungen, auf chemischem Wege durch die spezifischen Gruppenreaktionen des Gegenstandes für die Gruppen a, b und d Herr zu werden, infolge der stets möglichen Umlagerungen kein sicheres Resultat gaben und wie erst das genaue Studium der Substitutionsprodukte einen einigermaßen zuverlässigen, wenn auch nicht absolut einwandfreien Schluß auf die Konstitution der einfachen Ver-

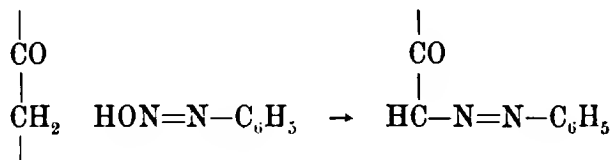
¹⁾ Die Azoketone, die dritten möglichen Isomeren $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{HC}=\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ müßten wohl

den Azoparaffinen in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen, wie das im folgenden zu besprechende Phenylazotribenzoylmethan. Da sich die hier zu behandelnden Verbindungen jedoch ganz anders verhalten, bleibt diese Konstitution außer Diskussion. Man könnte von rein theoretischen Gesichtspunkten aus an sie denken, da sich in ihr der Wasserstoff in einer Art von neutraler Mittellage zwischen den beiden konkurrierenden Doppelbindungen befindet.

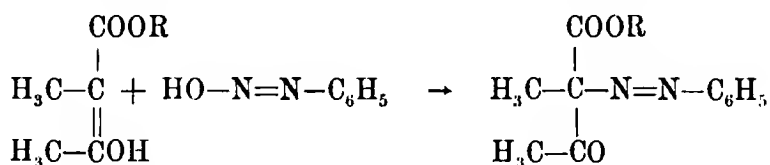
bindungen möglich machte. Eine über jedem Einwand stehende definitive Lösung, das sei besonders hervorgehoben, hat die hier vorliegende Tautomeriefra ge bis jetzt noch nicht gefunden; erst die Entdeckung eines Desmotropiefalles, d. h. der beiden isomeren Formen, wird sie dem interessanten und viel bearbeiteten Gebiet bringen.

a) Die Kuppelungsprodukte der Ketone und Ketonsäureester mit Diazobenzol.

V. Meyer hat zuerst die Beobachtung gemacht¹⁾, daß die Kupplungsreaktion der aromatischen Diazokörper sich nicht auf die Phenole (und Amine) beschränkt, sondern daß auch Verbindungen von der Art des Acetessigesters (Keto-Enol-Tautomere) mit Diazobenzol zusammen- treten. Der Bildung gemäß, die wie folgt ausgedrückt wurde:



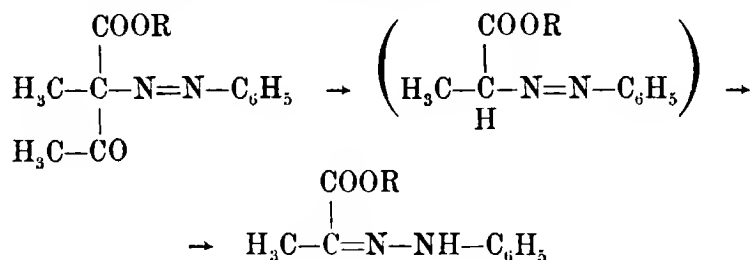
faßte der Entdecker diese Paarungsprodukte als Phenylazoverbindungen auf. Später hat man dann gefunden, daß β -Ketocarbonsäureester mit tertiärem Kohlenstoffatom, wie der Methylacetessigester²⁾, bei der Vereinigung mit Diazobenzol häufig eine Acylgruppe in Gestalt der betreffenden Carbonsäure — im gewählten Beispiel von Essigsäure, — abspalten. Die Reaktion bleibt also nicht im ersten Stadium



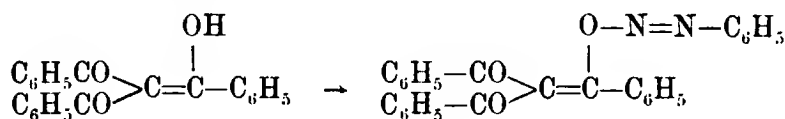
stehen, sondern der offenbar zuerst auftretende Phenylazokörper erzwingt sich einen stabilen Endzustand, indem er die hydrolytische Abspaltung der Acetylgruppe veranlaßt. Es ist nun nicht recht einzusehen, warum hier die Nachbarschaft der Phenylazogruppe an sich den Acylrest besonders labil macht, während sie im „Benzolazoacetessigester“ verhältnismäßig fest haftet. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß das Wasserstoffatom, das gegen $-\text{CO}-\text{CH}_3$ eingetauscht wird, sich konstitutionell an der Stabilisierung beteiligt, d. h. daß die Bildung der begünstigten Hydrazonform mit seiner Hilfe erreicht wird:

¹⁾ V. Meyer u. Züblin, Ber. 11, 1418 [1878].

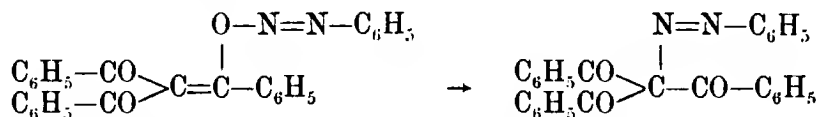
²⁾ Japp u. Klingemann, Ann. 247, 190 [1888]; siehe auch Bülow und Hailer, Ber. 35, 915 [1902].



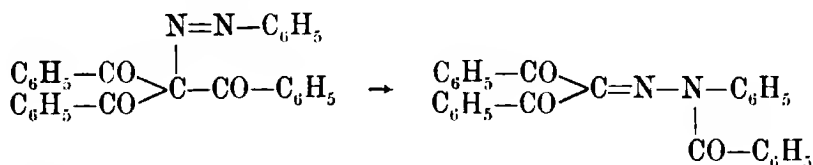
Diese Ueberlegungen und nicht die Tatsache, daß das gleiche Endprodukt schon aus Brenztraubensäureester (bzw. Säure) und Phenylhydrazin erhalten worden war, rechtfertigen die Abschwenkung V. Meyers¹⁾ von der Phenylazo- und seinen Uebergang zur Phenylhydrazonstruktur für die aliphatischen Diazokuppelungsprodukte. Diese Auffassung ist bis heute im großen und ganzen die herrschende geblieben. Die indirekte Ableitung der Konstitutionsfrage aus der beschriebenen Reaktion hat in den letzten Jahren durch eine wichtige Untersuchung von Dimroth und Hartmann²⁾ eine Erweiterung erfahren. Ihr besonderer Wert liegt darin, daß es möglich war, eine tertiäre Azoverbindung zu isolieren und in ihren Festigkeitsverhältnissen kennen zu lernen. Es handelt sich um die Paarung von Tribenzoylmethan mit Diazobenzol, die in ihrer ersten Phase zum Diazoäther der Enolform führt:



Dieser leicht rückwärts spaltbare Aether lagert sich bei vorsichtigem Erwärmen in das echte C-Azo-Isomere um, in das Phenylazo-tribenzoylmethan:



Aber auch dieses zweite Isomere bildet nicht die stabile Endform, sondern verwandelt sich bei höherer Temperatur in einen farblosen Körper, der mit Sicherheit als N-Benzoyl-Phenylhydrazon-des Dibenzoylmethans erkannt wurde:

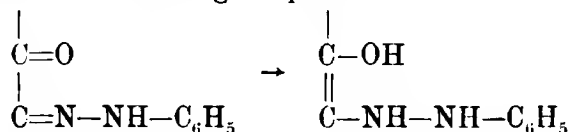


¹⁾ Ber. 21, 12, 2121 [1888].

²⁾ Ber. 40, 2404, 4460 [1907]; Ber. 41, 4012 [1908].

Hier wird also der innere Ausgleich, die Herstellung des Hydrazonsystems durch die gewaltsame Verschiebung einer Benzoylgruppe vom Kohlenstoff zum zweiten Stickstoff erreicht, und Dimroth zieht aus dieser Tatsache den Schluß, daß das Absättigungsbestreben, das hier in der intramolekularen Bewegung des Benzoylrestes zum Ausdruck komme, für den Wasserstoff erst recht gelten müsse. Man wird dieser Folgerung, namentlich im Zusammenhang mit der im Prinzip gleichartigen Reaktion des Methylacetessigesters, ein hohes Maß von Wahrscheinlichkeit zuerkennen dürfen, wiewohl grundsätzliche Bedenken gegen die Methode, die dynamischen Verhältnisse einer Substanz aus denen ihrer Substitutionsprodukte abzuleiten, vorhanden sind ¹⁾.

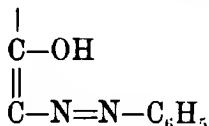
Die Eigenschaften der aliphatischen Kuppelungsprodukte sind derartige, daß sie — das zeigt ja schon der Weg, der zu ihrer Konstitutionsbestimmung gegangen werden mußte — keine richtige Handhabe für die eine oder die andere Formel bieten. Die meisten Reaktionen sprechen wohl für die Hydrazonstruktur, so das Fehlen der Eisenchloridreaktion, die schwache Färbung — „Phenylazodibenzoylmethan“ ist gelb, Phenylazotribenzoylmethan dagegen rot —, weiter die große Beständigkeit, die aliphatische Azoverbindungen und namentlich die Phenylazoäthylene meist nicht zeigen. Auffallend ist auf der anderen Seite die leichte Reduzierbarkeit, die sonst den Hydrazonen abgeht. So wird Phenylazo-acetylaceton in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und wenig Eisessig in der Kälte fast sofort zu einer stark autoxydablen Hydrazoverbindung reduziert. Das ist das Verhalten wahrer Azokörper. Es ist jedoch auch möglich, daß die Hydrazongruppe in Konjugation mit Carbonyl sehr leicht Wasserstoff aufnimmt und daß die Reduktion sich folgendermaßen in 1—4-Stellung abspielt:



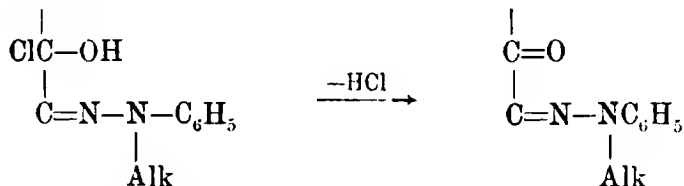
Der Verlauf der Alkylierung, wobei N-Alkylderivate auftreten, ist früher vielfach zum Beweis für die Hydrazonkonstitution herangezogen

¹⁾ So wäre gerade hier der Einwand zu machen, daß infolge der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffes die freie Verbindung sich viel leichter umkehrbar isomerisieren könnte. Dann könnte die Ableitung der begünstigten Form sich höchstens auf die festen, freien Verbindungen beziehen, während in Lösung die Gleichgewichtsbeziehungen der Keto-Enol-Tautomeren möglich sind. Uebrigens ließe sich das obige Prinzip der indirekten Konstitutionsbestimmung auf seine Richtigkeit prüfen, z. B. an dem System des Acetyldibenzoylmethans. Von den beiden Isomeren $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} > \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} > \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ müßte das zweite das stabile sein, da Dibenzoylmethan nach K. H. Meyer (Ann. 380, 242 [1911]) Enol ist.

worden. Dazu liegt jedoch keine Berechtigung vor, da auch eine Verbindung



durch 1—4-Addition



ein alkyliertes Phenylhydrazon geben könnte¹⁾.

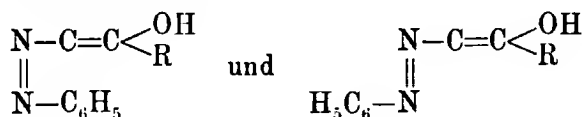
Schließlich müssen wir noch kurz auf die Salzbildung der diskutierten Verbindungen eingehen. Dabei zeigen sich Verhältnisse, die die Konstitutionsfrage eher weiter verwirren als klären. In alkoholischer Lösung lassen sich alle „Benzolazokörper“ sofort zur Salzbildung herbei; die entstehenden Salze sind in der Farbintensität gegenüber den freien Verbindungen nicht sehr wesentlich vertieft. Dagegen ist die Löslichkeit in verdünntem wäßrigem Alkali eine ganz verschiedenartige. So wird Phenylazoacetessigester sehr langsam davon aufgenommen, während das so ähnlich gebaute Phenylazoacetylaceton sofort in Lösung geht. Wird nun die Acidität der Phenylhydrazongruppe so verschiedenartig beeinflusst oder findet bei der Salzbildung eine Umlagerung in die Azo-Enolform statt, die im einen Fall außerordentlich rasch, im anderen sehr langsam erfolgt? Oder ist die erste Verbindung ein (alkali-unlösliches) Phenylhydrazon, die zweite dagegen ein Oxyazokörper? Diese Fragen lassen sich bis jetzt nicht exakt beantworten, und es ist durchaus möglich, daß in der scheinbar gleichartigen Klasse Vertreter der beiden Strukturen sich befinden²⁾, ja, daß man vielleicht sogar bei den Umsetzungen die beiden Isomeren als Desmotrope mit außerordentlich großer Umwandlungsgeschwindigkeit anzunehmen hat; vor allem steht nichts der Annahme entgegen, daß die Alkalisalze die Oxyazostruktur besitzen. Jene erste Auffassung würde gedeckt durch die Tatsache, daß auch die konstitutionell sehr ähnliche Reihe der Keto-Enol-Tautomeren große Variationen in der Begünstigung der einen oder der anderen Form aufweist. Die schöne Methode von K. H. Meyer, die hier durch Titration mit Brom die Ermittlung der Enolform gestattete, läßt sich für die „Benzolazoverbindungen“ leider nicht verwenden, da auch einfache Hydrazone schon mit Brom reagieren³⁾.

¹⁾ Ueber ein Beispiel dieser Art siehe S. 142.

²⁾ Diese Ansicht wird von Claisen und namentlich von Bülow (Ber. **32**, 197 [1899], ebenda **35**, 915, 2187 [1902]) vertreten.

³⁾ Privatmitteilung von K. H. Meyer.

Ein Argument für die Phenylhydrazonstruktur einiger Benzolazoverbindungen kann in dem Bekanntsein isomerer Formen gefunden werden. So existieren vom „Phenylazo-cyanessigester“, Phenylazo-acetessigester u. a. je zwei Isomere, die bei ihrer außerordentlich großen Aehnlichkeit nicht als Strukturisomere in dem hier so erwünschten Sinne aufgefaßt werden können. Man betrachtet sie vielmehr als Syn- und Anti-Phenylhydrazone. Es ist aber durchaus nicht sicher, ob sie nicht im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen, ja man kann dem Anhänger der Azoformel nicht verwehren, in ihnen stereoisomere Azokörper (oder auch cis-transisomere Aethylene) zu sehen, die ja der Theorie nach ebenfalls möglich sind:



Abschließend läßt sich über die Gruppe der aliphatischen Ketonkuppelungsprodukte mit Diazobenzol sagen, daß ihre Konstitution zwar noch nicht mit Sicherheit feststeht, daß aber für die festen Substanzen die Hydrazonstruktur durch gewichtige Gründe zum mindesten wahrscheinlich gemacht ist.

Es spricht aber nichts dagegen, daß in ihren Lösungen die beiden isomeren Formen nebeneinander im Gleichgewicht bestehen.

(Tabelle XI siehe S. 139.)

b) Die Kuppelungsprodukte der Nitroparaffine mit Diazobenzol.

Chronologisch wäre diese Verbindungsklasse an erster Stelle zu behandeln, da ihr erster Vertreter, das Produkt aus Nitroäthan und Diazobenzol vor allen anderen von V. Meyer entdeckt worden ist ¹⁾ (1875). Wir haben aber aus Gründen der Systematik die Keto-Enol-Tautomeren vorangestellt. Nach dem vorliegenden Material ist es auch hier die saure, die aci-Nitro-Form, die mit dem Diazobenzol reagiert, während sich die Pseudosäuren, z. B. Nitromethan und Phenylnitromethan, ebenso wie gegen salpetrige Säure passiv verhalten. V. Meyer hat bei diesen Körpern länger an der Azostruktur festgehalten, nachdem er für die Verwandten mit stickstofffreier Komponente schon zur Hydrazonformel übergegangen war. Die eingehende Untersuchung der Phenylazo-nitroparaffine und ihrer Reaktionen verdanken wir Bamberger und seinen Schülern. Wichtig ist hier vor allem der Nachweis, daß sich bei der

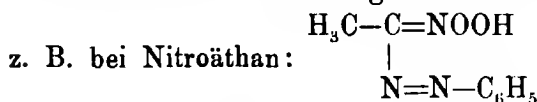
¹⁾ Ber. 8, 751 [1875].

Tabelle XI.

Verbindung	Bildungsweise	Schmp.	Farbe	Alkali- löslichkeit	Literatur
Phenylazacetessigester ¹⁾ $C_6H_5-NH-N=C<\begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ CO-CH_3 \end{smallmatrix}$	Aus Acetessigesternatrium und Diazobenzolchlorid	84° (unscharf)	Gelbe Nadeln	In kalter verdünnt. Lauge langsam lösl.	Meyer u. Züblin, Ber. 11, 1418 [1878]; Kjellin, Ber. 30, 1965 [1897]; Bülow u. Hailer, Ber. 35, 919 [1902]
Phenylazo-acetylacetone $C_6H_5-NH-N=C<\begin{smallmatrix} CO-CH_3 \\ CO-CH_3 \end{smallmatrix}$	Analog	90°	Gelbe Nadeln	Sofort löslich	Beyer u. Claisen, Ber. 21, 1702 [1888]; v. Pechmann, Ber. 25, 3195 [1892]; Bülow u. Schlotterbeck, Ber. 35, 2188 [1902]
Phenylazobenzoylacetone $C_6H_5-NH-N=C<\begin{smallmatrix} CO-C_6H_5 \\ CO-CH_3 \end{smallmatrix}$	Ebenso	99°	Gelbrote Prismen	Ziemlich leicht löslich	Beyer u. Claisen, a. a. O. S. 1705; Bamberger u. Witter, J. pr. Chem. 65, 140 [1902]
Phenylazo-dibenzoylmethan $C_6H_5-NH-N=C(COC_6H_5)_2$	Ebenso	153—154°	Desgl.	Leicht löslich	Beyer u. Claisen, a. a. O. S. 1703
Phenylazonalonester $C_6H_5-NH-N=C-(COOC_2H_5)_2$	Ebenso	Oelig	Gelb	Unlöslich	Hantzsch u. Thompson, Ber. 38, 2272 [1905]
Phenylazocyanessigester $C_6H_5-NH-N=C-COOC_2H_5$ CN	Ebenso	2 Isomere 82° u. 125°	Gelbe Nadeln	Unlöslich	Krückeberg, J. pr. Chem. 49, 323 [1893]; Hantzsch u. Thompson, Ber. 38, 2266 [1905]
Phenylazoglutaconsäureester $COOC_2H_5-CH=CH-C-COOC_2H_5$ N-NHC ₆ H ₅	Aus Glutaconsäureester und Diazobenzol	Schmp. 67—68°	Hellgelbe Kristalle	Unlöslich	Henrich, Ann. 376, 131 [1910]
Phenylazo-tribenzoylmethan $(C_6H_5CO)_3C-N=N-C_6H_5$	Durch Umlagerung von O-Phenylazotribenzoyl- methan	164°	Rubinrote Kristalle	Unlöslich	Dimroth u. Hartmann, Ber. 41, 4022 [1908]

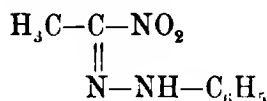
¹⁾ Die bequeme Bezeichnung „Phenylazo“-verbindungen ist hier beibehalten worden trotz der andersartigen Formulierung.

Bildung der Salze eine Umlagerung vollzieht, ein Uebergang einer Pseudosäure in ihre isomere aci-Form stattfindet ¹⁾. Die Alkalisalze reagieren neutral, gehören also einer starken Säure an, während die freie Verbindung nicht meßbar elektrolytisch dissoziiert ist. Die salzbildende Form kann nur von der aufgerichteten Nitrogruppe aus abgeleitet werden,

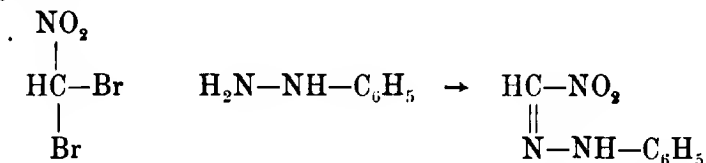


Diese Azostruktur ist daher für das freie „Benzolazo-nitroäthan“ ausgeschlossen. Somit bleibt für dieses — wenn man von der immer-

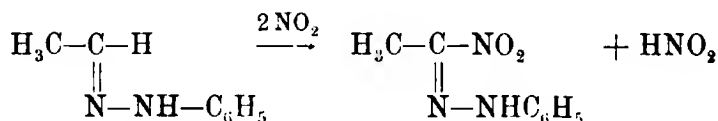
hin möglichen neutralen Azoformel
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 absieht — die Phenylhydrazonkonstitution als wahrscheinlichster Ausdruck:



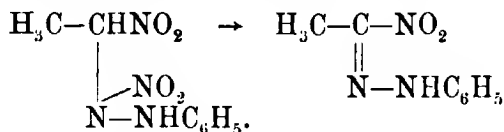
In ähnlicher Weise, wie bei der ersten Gruppe, lassen sich die Nitrophenylhydrazone auch aus Dibromnitroparaffin und Phenylhydrazin gewinnen:



Eine präparativ wichtige Methode liegt in der direkten Nitrierung der Aldehyd-Phenylhydrazone durch nitrose Gase ²⁾:



Hierbei findet zweifellos eine Addition von 2 NO₂ an die C=N-Doppelbindung statt, die von der Abspaltung von salpetriger Säure gefolgt ist:



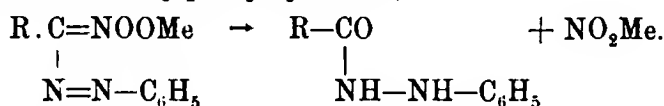
Die Nitroaldehydphenylhydrazone sind gelbe bis orangefarbene, meist schön kristallisierte Körper von mäßiger Beständigkeit; sie lösen

¹⁾ Bamberger, Ber. **31**, 2626 [1898].

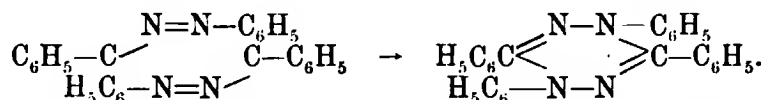
²⁾ Bamberger u. Grob, Ber. **34**, 2019 [1901].

sich in wäßrigen Alkalien unter beträchtlicher Farbvertiefung. Sie sind sehr reaktionsfähig, wie aus der nachstehenden Beschreibung hervorgehen wird.

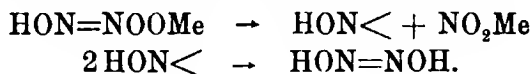
Schon durch verdünnte Alkalien wird das Molekül gespalten, und zwar in Nitrit und Acylphenylhydrazin¹⁾:



In der aromatischen Reihe (wenn $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) endigt der Prozeß anders. Hier entsteht neben Nitrit nicht Acylphenylhydrazin, sondern das Polymerisationsprodukt des zweiwertigen Restes $\begin{array}{c} \text{R-C} < \\ | \\ \text{N=N-C}_6\text{H}_5 \end{array}$, Tetraaryldihydropotetrazin:

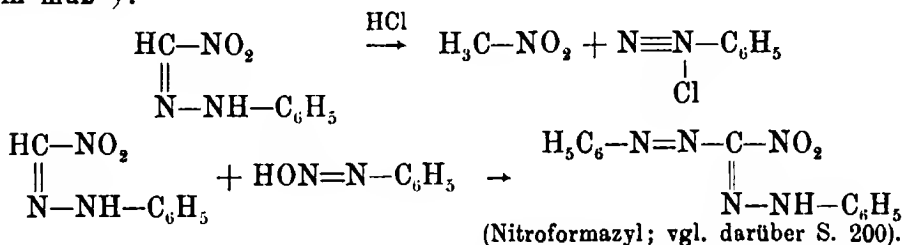


Diese sehr interessante Reaktion erinnert an den Zerfall der aci-Nitrohydroxylaminsalze, bei dem auch Nitrit und aus dem zweiwertigen Nitroxyl die dimere untersalpetrige Säure entsteht²⁾:



Während bei der alkalischen Spaltung eine Säure (NO_2H) aus dem Molekül der Nitroaldehydphenylhydrazone herausgeholt wird, nehmen Säuren die basische Diazoniumgruppe heraus.

Die Zerlegung vollzieht sich in diesem Fall zwar nicht glatt, doch wird ihr Verlauf einmal durch die Entwicklung von Stickstoff charakterisiert und weiter durch die Tatsache, daß Nitroformaldehydphenylhydrazon ziemlich quantitativ in Nitroformazyl übergeführt wird. Diese Verbindung entsteht aber aus Nitroformaldehydrazon und Diazobenzol, das somit in der ersten Phase der Reaktion abgespalten worden sein muß³⁾:

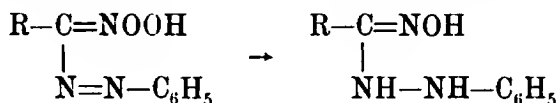


¹⁾ Bamberger, Ber. 81, 2626 [1898].

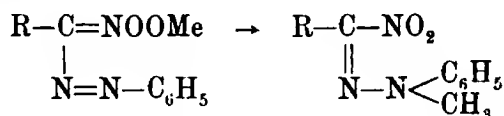
²⁾ Vgl. S. 7.

³⁾ Bamberger u. Schmidt, Ber. 84, 579 [1901].

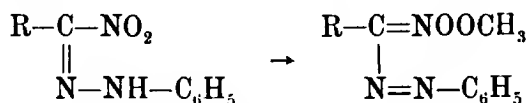
Durch Reduktion mit Schwefelammonium — also in alkalischer Lösung — werden die Nitroaldehydrazone in Hydrazidoxime übergeführt, wobei aci-Nitro- und Azogruppe Wasserstoff aufnehmen:



Sehr merkwürdig verläuft die Methylierung der Nitroaldehydrazone ¹⁾. Sie führt bei Einwirkung von Jodmethyl auf das aci-Nitrosalz zum N-Methylderivat:

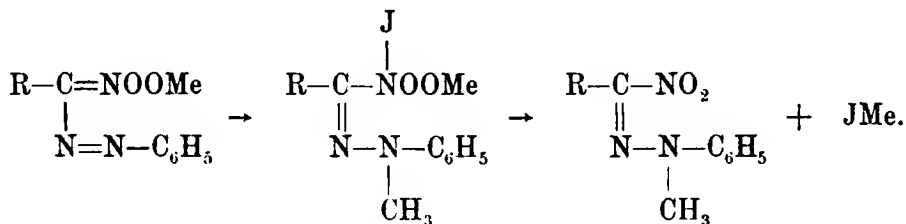


Dagegen gibt die freie Verbindung mit Diazomethan den aci-Nitro-ester:



Die Konstitution der beiden isomeren Methylkörper ist mit voller Bestimmtheit festgelegt, und da, wie oben erörtert, auch die der Nitroaldehydrazone und ihrer Salze in einem bestimmten Rahmen gesichert ist, so zeigt der Fall sehr schön und deutlich, wie scheinbar paradox Substitutionen verlaufen können und wie fehlerhaft die noch vielfach benützte Methode ist, die Konstitution einer Verbindung von der eines Substitutionsproduktes abzuleiten.

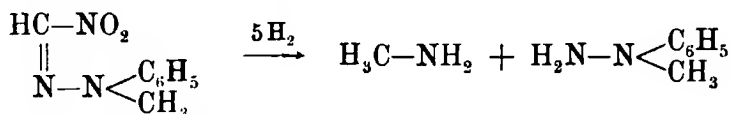
Der Mechanismus der beiden Methylierungen wird verständlich, wenn wir in ihnen Additionsvorgänge sehen, die an den konjugierten Systemen in 1—4-Stellung eingreifen:



Bei der Methylierung mit Diazomethan wäre ein etwas komplizierteres, ringförmiges Additionsprodukt für die erste Phase der Reaktion anzunehmen.

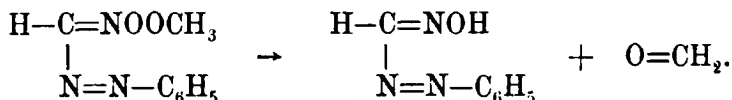
Die Konstitution der ersten Methylverbindung geht hervor 1. aus ihrer Reduktion zu Methylamin und as-Methyl-phenylhydrazin:

¹⁾ Bamberger, Ber. 34, 574 [1901]; Ber. 35, 54 [1902].



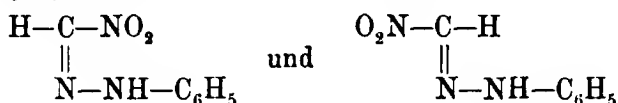
und 2. aus ihrer Synthese aus Dibromnitromethan und *as*-Methylphenylhydrazin.

Die zweite zeigt den typischen Zerfall der *aci*-Nitroäther in Aldehyd und das entsprechende Oxim, das im folgenden Abschnitt zu besprechende Phenylazo-formaldoxim:



Beide Methyläther sind in Alkalien unlöslich, der erste wohl deshalb, weil der Kohlenstoff dem Entstehen einer Zwillingsdoppelbindung $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ starken Widerstand entgegensetzt.

Auch in der Gruppe der Nitroaldehydrazone findet sich die oben erwähnte Isomerie¹⁾. Die beiden Formen, die namentlich in der Methanreihe ausführlich untersucht sind, lassen sich schon durch verschiedene Lösungsmittel wechselseitig in einander umlagern und werden als stereoisomere Phenylhydrazone



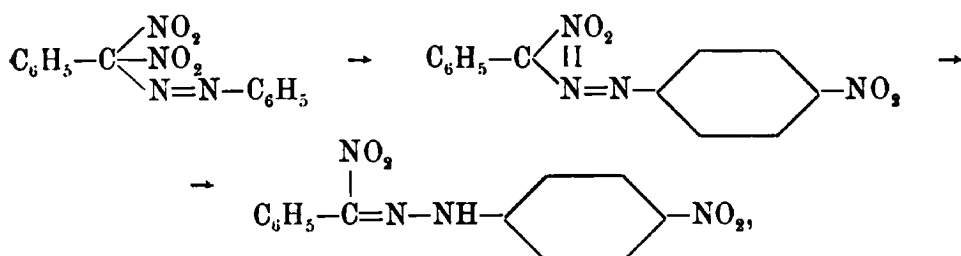
betrachtet.

Die Kuppelung des Diazobenzols mit Dinitrokohlenwasserstoffen der gemischt-aromatischen Reihe ist ebenfalls untersucht²⁾. Hierbei treten zuerst labile gelbe Kombinationen auf, die sich schon beim Stehen unter Äther, Benzol u. dgl. nach zwei Richtungen hin isomerisieren. Die Reaktion hat große Aehnlichkeit mit der besprochenen Kuppelungsreaktion des Tribenzoylmethans. Demgemäß wird man das primäre Produkt wohl für den *aci*-Nitro-diazoäther, am Beispiel des Phenyldinitromethans, für die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NOO-N=N-C}_6\text{H}_5 \end{array}$ anzusehen haben (vielleicht auch für das Diazoniumsalz der *aci*-Nitroverbindung).

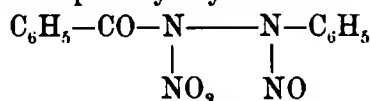
Bei der Weiterveränderung wandert die Phenylazogruppe an den Kohlenstoff. Der echte Azokörper $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO}_2 \\ \text{N=N-C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ist jedoch nicht faßbar, er stabilisiert sich spontan und zwar einmal zum begünstigten Hydrazon. Dabei tauscht sich eine der hinderlichen Nitrogruppen gegen das *p*-Wasserstoffatom am entfernten Benzolkern aus:

¹⁾ Bamberger, Ber. **34**, 574, 2002 [1911].

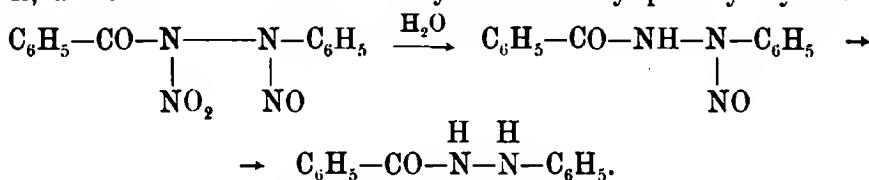
²⁾ Ponzio und seine Mitarbeiter, Gazz. **38**, I, 509, 526 [1908]; **39**, II, 535, 546 [1909].



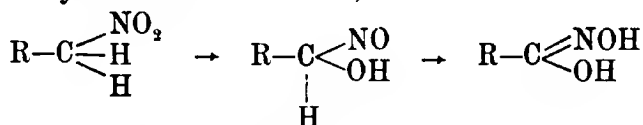
eine höchst charakteristische Umwandlung, die an die oben beschriebene Verdrängungsreaktion bei den substituierten Acetessigestern und noch mehr an die beim Tribenzoylmethan erinnert. Neben diesem roten Isomeren, dem p-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds entsteht ein farbloses, dem Ponzio die Konstitution des Benzoyl-nitro-nitrosophenylhydrazins:



zuteilt, auf Grund des Abbaus zum symm. Benzoylphenylhydrazin:



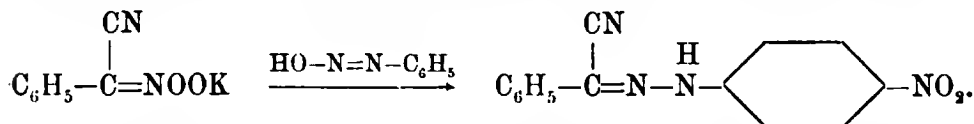
Man hätte dabei eine Abwanderung der einen Nitrogruppe an den Azostickstoff anzunehmen, während die andere gleichzeitig eine analoge Umlagerung erfährt, wie man sie für den Uebergang primärer Nitroverbindungen in Hydroxamsäuren kennt¹⁾:



Damit kommt man über das Zwischenprodukt $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ zu

dem oben formulierten Benzoyl-nitro-nitroso-phenylhydrazin.

Auch bei der Kuppelung von Phenylcyanitromethan weicht die Nitrogruppe nach der p-Stellung aus. Das Reaktionsprodukt ist „p-Nitrophenylazo-benzylcyanid“ (p-Nitrophenylhydrazon des α-Cyanbenzaldehyds²⁾):



¹⁾ Bamberger u. Rüst, Ber. **84**, 2031 [1901]; Ber. **35**, 45 [1902]; Steinkopff u. Jürgens, J. pr. Chem. **84**, 686 [1911]; Baudisch, Ber. **45**, 1776 [1912].

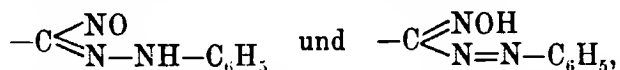
²⁾ Ponzio u. Giovetti, Gazz. **39**, II, 546 [1909].

Tabelle XII.

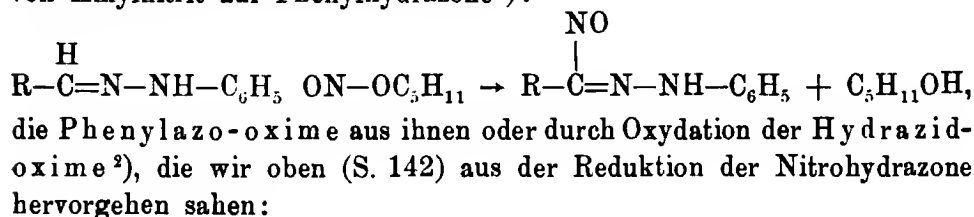
Name und Formel	Charakterisierung	Literatur
Nitroformaldehyd-phenylhydrazon $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Gelbe Nadeln vom Schmp. 84–85°, existiert in 2 Isomeren	Bamberger, Ber. 27 , 160 [1894]
Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon	Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 141–142°	Meyer u. Ambühl, Ber. 8 , 751 [1875]
α -Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Orangerote Rhomboeder vom Schmp. 101–102°	Holleman, Rec. 13 , 408 [1894]
Phenylazo-phenyldinitromethan (?) $\begin{array}{c} (\text{NO}_2)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Goldgelbe Kristalle vom Schmp. 70°	Ponzio, Gazz. 38 , I, 513 (siehe S. 143) [1908]
Nitropropionaldehyd-phenylhydrazon	Dunkelorangefarbene Nadeln vom Schmp. 98–99°	V. Meyer, Ber. 9 , 386 [1876]; Bamberger, Ber. 31 , 2631 [1898]
Nitroisobutyraldehyd-phenylhydrazon $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 > \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Gelbes Oel	Züblin, Ber. 10 , 2088 [1877]

c) Nitroso-Hydrazone und Azo-Oxime.

Im Gegensatz zu den in den beiden vorhergehenden Kapiteln behandelten Systemen findet sich in dieser Gruppe wirkliche Isomerie. Man kennt in einigen Fällen die beiden Formen

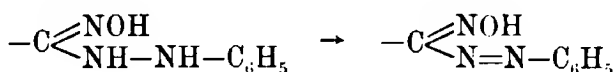


und zwar entstehen die Nitrosophenylhydrazone durch Einwirkung von Amylnitrit auf Phenylhydrazone¹⁾:



¹⁾ Bamberger, Ber. **36**, 57 [1903].

²⁾ Derselbe, Ber. **35**, 54, 67, 1084 [1902].

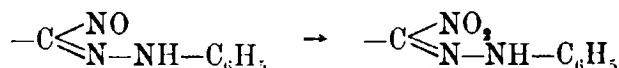


Die Hydrazidoxime sind auch durch Umsetzung der Hydroxamsäurechloride mit Phenylhydrazin allgemein zugänglich (vgl. S. 202).

Die beiden Isomeren sind scharf voneinander unterschieden. Die Nitrosohydrazone sind goldgelb gefärbte, zersetzliche Substanzen. Sie werden durch Alkalien in die Azo-oxime umgelagert, die ihrerseits ziemlich stabil sind und in jeder Hinsicht die Reaktionen echter Azokörper zeigen.

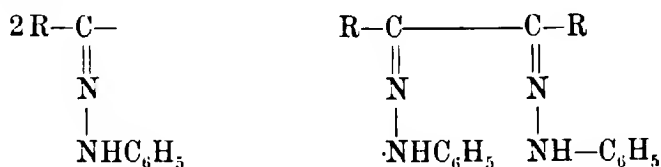
Eine Rückverwandlung in die Nitrosoverbindung ist nicht möglich. Daraus geht hervor, daß in dieser Gruppe die Phenylazoform die begünstigte ist. Die Tendenz der Nitrosogruppe, sich aufzurichten, siegt hier über das Bestreben zum Uebergang in die Hydrazoneform. Die Verhältnisse liegen demnach gerade umgekehrt wie bei den analogen Nitroderivaten. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß wir im nächsten Kapitel in den rein aliphatischen Azaurolsäuren eine Verbindungsklasse kennen lernen werden, bei der die Nitroso-hydrazoneform prävaliert, daß daher die Stabilität der Phenylazo-oxime wahrscheinlich durch den Phenylrest unterstützt wird.

Die Nitrosohydrazone gehen durch Oxydation in die Nitrohydrazone über¹⁾:



Ihre charakteristischste Reaktion ist die leicht erfolgende Dissoziation in Stickoxyd und den Rest $\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, der sich nach verschiedenen Richtungen hin alsbald polymerisiert. Es sind die drei möglichen Dimeren beobachtet worden²⁾ und zwar

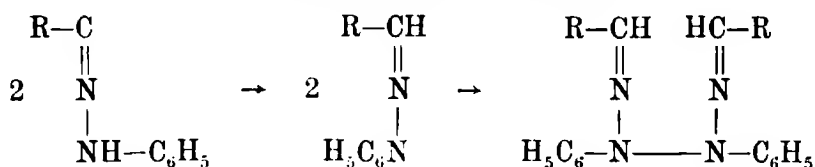
1. Osazone, wobei die freien Valenzen sich am Kohlenstoff gegenseitig absättigen:



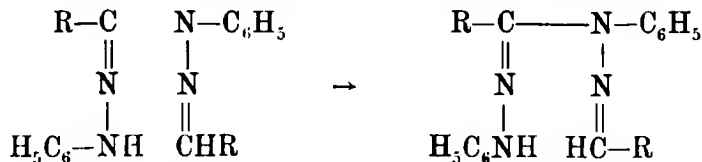
2. Tetrazone. Die freie Valenz verschiebt sich an den zweiten Stickstoff und kommt dort zur Absättigung:

¹⁾ Bamberger, a. a. O., siehe auch Ciusa u. Pestalozza, Gazz. chim. 39, 304 [1909].

²⁾ Bamberger u. Pemsel, Ber. 36, 347 [1903].

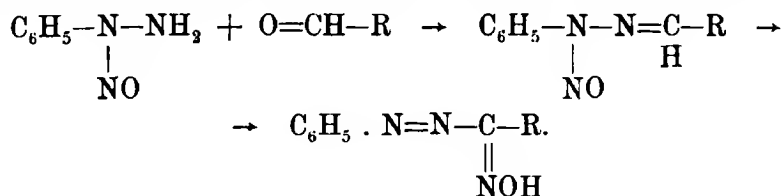


3. Dehydro-hydrazone. Die beiden Moleküle sättigen sich unsymmetrisch zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ab:



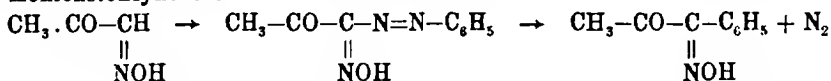
Es entstehen also die drei Isomeren, die auch aus der direkten Oxydation der Phenylhydrazone hervorgehen (S. 118).

Die Phenylazo-oxime besitzen im Gegensatz zu ihren Isomeren Säurenatur. Ihre Azostruktur offenbart sich in dem leicht erfolgenden, umkehrbaren Uebergang in die Hydrazidoxime. Außer den erwähnten Bildungsweisen¹⁾ ist noch anzuführen ihre Entstehung bei der Kondensation von Nitrosophenylhydrazin mit Aldehyden²⁾. Dabei lagert sich das erste Produkt der Reaktion unter Wanderung der Nitroso-gruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff in das Phenylazo-oxim um:



Diese Abwanderung negativer Gruppen vom Stickstoff kommt auch in der Reaktion der Phenylazo-oxime mit konzentrierter Salzsäure zum Ausdruck³⁾. Dabei entsteht zuerst ein rotes Salz, das sich rasch weiter verändert und zum Schluß eine Hydrazobase gibt, die im Benzolkern

¹⁾ Die Aldoxime kuppeln im allgemeinen nicht direkt mit Diazobenzol, wie die Hydrazone, zum mindesten nicht unter Bildung der zu erwartenden Phenylazo-oxime. Nur im Fall der Isonitrosoketone scheint der Prozeß gleichartig zu verlaufen. Jedoch spalten die primären Phenylazokörper spontan den Stickstoff heraus unter Kohlenstoffsynthese.

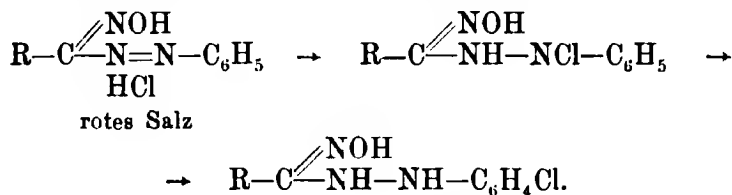


Auffallend ist hier die starke Beeinflussung, welche die Haftfestigkeit des Azokomplexes durch die benachbarte Acylgruppe erfährt (W. Borsche, Ber. 40, 737 [1907]; Ponzio u. Giovetti, Gazz. 38, II, 123 [1908]).

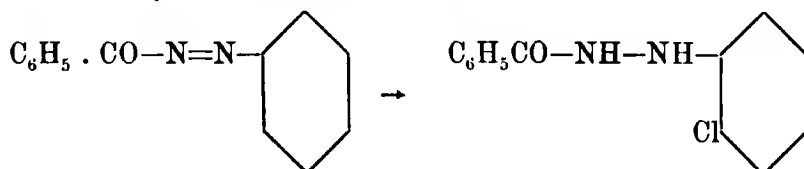
²⁾ H. Voswinckel, Ber. 32, 2481 [1899]; 33, 2793 [1900]; 34, 2349 [1901]; Bamberger, Ber. 35, 756, 1896 [1902].

³⁾ Bamberger, Ber. 35, 59 [1902].

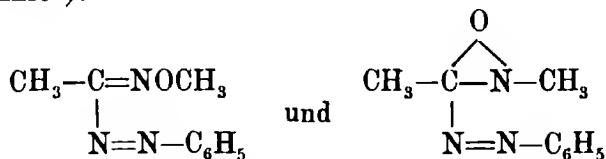
Chlor aufgenommen hat. Der Vorgang ist wohl so zu deuten, daß das rote Additionsprodukt ein (halochromes) Salz des Azokomplexes ist. Es isomerisiert sich zu einem Additionsprodukt von HCl an die Doppelbindung, das nun, wie viele aromatische N-Chlor-Verbindungen das Halogen in den Kern sendet unter Austausch gegen Wasserstoff:



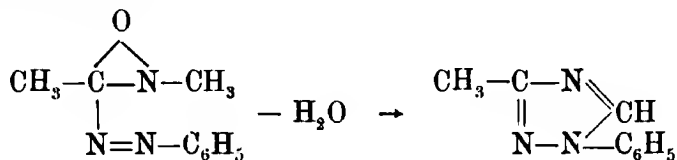
Die gleiche Umlagerung war schon von Hantzsch bei der Einwirkung von HCl auf Benzoylazobenzol konstatiert worden¹⁾. Sie führt hier zur o-Chlorhydrazoverbindung:



Bemerkenswert ist auch in der Gruppe der Phenylazooxime der Gang der Methylierung, der je nach den Bedingungen zu zwei isomeren Oximäthern führt²⁾:



Der zweite Aether geht durch Natriummethylat leicht in 1-Phenyl-3-methyl-triazol über:



Phenylazobenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, entsteht durch Reduktion von α -Nitrobenzaldehydphenylhydrazon (S. 145) oder durch Umsetzung von Benzalphenylhydrazon mit Amylnitrit und Natriumäthylat in der Wärme. Es bildet orangefarbene, seidglänzende Nadeln vom Schmp. 134–135° u. Z.³⁾. Hier ist das wohl zuerst entstehende Isomere nicht zu fassen gewesen, dagegen in den folgenden Beispielen.

¹⁾ Ber. 30, 319 [1897].

²⁾ Bamberger u. Frei, Ber. 35, 746 [1902].

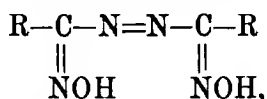
³⁾ Bamberger u. Pemsel, Ber. 36, 63 [1903].

Phenylazoanisaldoxim $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	Analog wie oben	Orangerote Nadeln vom Schmp. 147° u. Z.	B. u. Pemsel, a. a. O. S. 66
α -Nitrosoanisalphenylhydrazon $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	Bei der gleichen Reaktion ohne Aethylat	Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 69,5° u. Z.	Ebenda S. 69
Phenylazo-m-nitrobenzaldoxim	Wie die obigen Oxime	Isabellfarbene Nadeln vom Schmp. 183° u. Z.	, S. 73
α -Nitroso-m-nitro-benzalphenylhydrazon	Wie der erwähnte Nitrosokörper	Hellgelbes Kristallpulver vom Schmp. 98,5° u. Z.	, S. 74

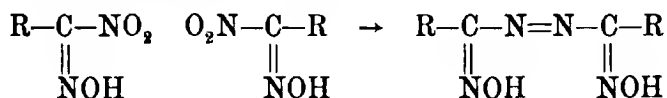
Die Azaurolsäuren.

Im Anschluß an die Isomerie zwischen Nitrosohydrazonen und Azo-oximen sind die Azaurolsäuren zu besprechen, die eine rein aliphatische Verbindungsklasse der gleichen Art darstellen.

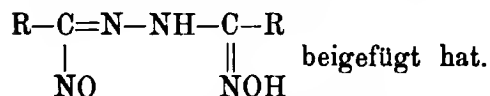
Bei der Reduktion der Nitrolsäuren erhielten V. Meyer und Constam¹⁾ sehr reaktionsfähige, orangegelbe Säuren, die sich von den Ausgangssubstanzen um zwei Atome Sauerstoff unterschieden und die wegen ihrer azo-ähnlichen Natur und ihrer Färbung die Bezeichnung „Azaurolsäuren“ erhielten. V. Meyer gab ihnen die Konstitution:



nach der sie aus den Nitrolsäuren in gleicher Weise wie Azobenzol aus Nitrobenzol entstanden gedacht waren:



Wir finden hier die für unser Thema charakteristische Azo-oxim-Kombination wieder, der V. Meyer auch das ihm weniger wahrscheinlich dünkende isomere Nitroso-hydrazon-Symbol in der Formel:

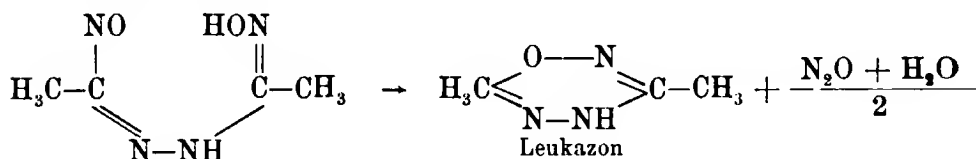


Die spätere Bearbeitung des Gebiets hat den Nachweis erbracht, daß den Azaurolsäuren die Hydrazonstruktur zukommt²⁾. Sie sind viel beständiger als die Azoverbindungen ähnlicher Art, spalten sehr leicht

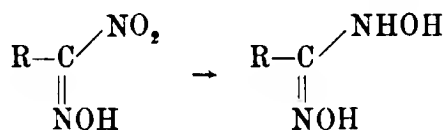
¹⁾ Ann. 214, 328 [1882].

²⁾ Wieland, Ann. 353, 65 [1907].

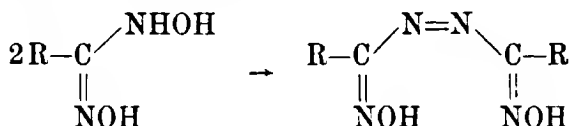
— wenigstens die meist untersuchte Aethylazauroisäure — die Nitrosogruppe als Stickoxydul unter Ringbildung ab:



und liefern mit Salzsäure direkt Hydrazin, das auf diesem Weg V. Meyer schon im Jahre 1882 unbemerkt in Händen hatte. Diese letzte Reaktion bildet kein scharfes Beweisstück für die Hydrazonformel, da ja auch die Azoverbindung, wie das Azomethan (unter Verschiebung) mit Säure Hydrazin abspalten könnte. Das Hauptargument liegt in der Tatsache, daß bei der Entstehung der Azauroisäuren die labile Azoverbindung intermediär durchschritten wird. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Azauroisäuren von den Oxy-amidoximen aus sich bilden, die ihrerseits der Reduktion der Nitroisäuren als erste isolierbare Produkte entstammen:

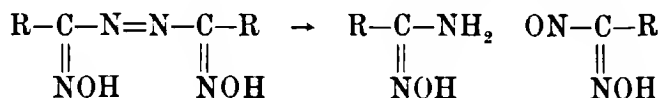


Diese Oxy-amidoxime, die präparativ auch durch Umsetzung der Hydroxamsäurechloride mit Hydroxylamin zugänglich sind, zeigen bei der Einwirkung von Alkalien die merkwürdige Eigenschaft, unter Wasserabspaltung aus der Hydroxylamingruppe sofort zu Azokörpern zusammenzutreten, analog wie Phenylhydroxylamin unter gewissen Bedingungen in Azobenzol übergehen kann (vgl. S. 49).



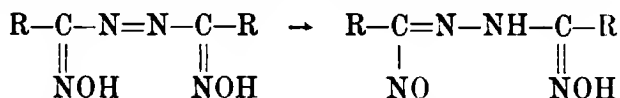
Diese Azoverbindungen sind sehr zersetzlich und verändern sich je nach den Verhältnissen nach drei Richtungen und zwar:

1. unter Abspaltung des Azostickstoffs,
2. unter Hydrolyse an der Azodoppelbindung. Dabei entstehen neben Amidoximen die bei dieser Reaktion entdeckten Nitrosoisäuren ¹⁾:



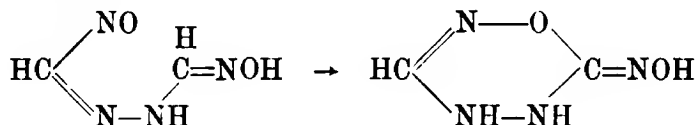
¹⁾ Ber. 38, 1448 [1905].

3. unter Umlagerung in die stabilen Azaurolsäuren:



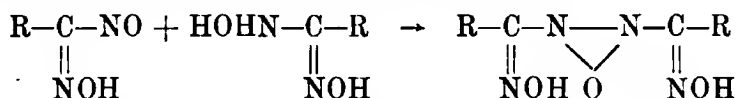
Wie man sieht, ist also in der rein aliphatischen Reihe der Hang, das Hydrazonsystem zu bilden, so ausgesprochen, daß er selbst auf Kosten der sonst nie zur Wasserstoffabgabe geneigten Oximgruppe befriedigt wird. Dagegen wird, wie aus dem vorhergehenden Kapitel zu entnehmen ist, in den Phenylazooximen die Azobindung unter der Wirkung des Benzolkerns aufrecht erhalten.

Die Leukazonreaktion ist bis jetzt auf die Aethylreihe beschränkt. Methylazauroisäure erleidet durch Salzsäure eine andersartige Veränderung¹⁾. Es wird dadurch zu einer cyclischen Base isomerisiert, dem sog. Isazaurolin:

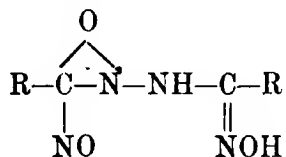


Die Oxy-azauroisäuren.

Als Derivate des Oxyhydrazins seien hier auch die den Azauroisäuren nahe verwandten Oxyazauroisäuren aufgeführt. Sie entstehen meist neben den Azauroisäuren bei der Einwirkung von Alkalien auf Oxyamidoxime und zwar infolge einer sekundären Reaktion, indem nämlich durch Azohydrolyse gebildete Nitrosolsäure (vgl. S. 150) sich mit einem zweiten Molekül Oxyamidoxim kombiniert²⁾:



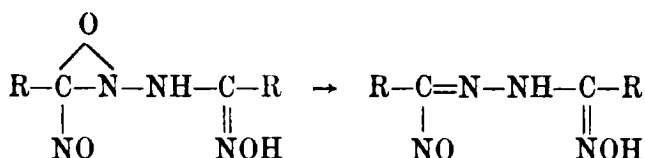
Dieser Azoxykörper wird weiter in die Oxyazauroisäure:



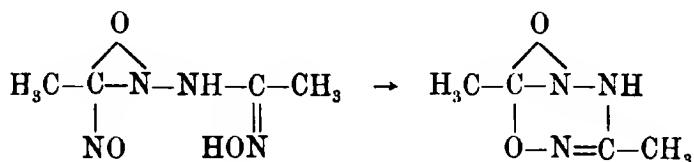
umgelagert, auf Grund der gleichen Stabilisierungstendenz, der oben die Azauroisäuren ihre Entstehung verdanken. Die Oxyazauroisäuren sind verhältnismäßig beständige Körper; dies gilt auch für ihre Acylderivate. Durch geeignete Reduktion gehen sie unter Wegnahme des inneren Sauerstoffs in die Azauroisäuren über:

¹⁾ Wieland u. Heß, Ber. 42, 4183 [1909].

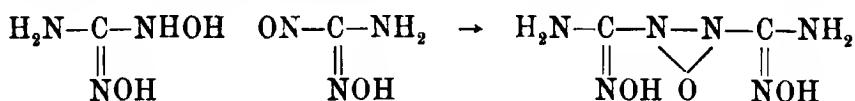
²⁾ Ann. 353, 78 [1907].



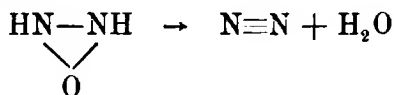
Aethyl-oxyazaurolsäure verwandelt sich ganz entsprechend der Azaurolsäure beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung in Oxy-leukazon. Dabei wird auch Stickoxydul abgespalten:



In einem Fall ließ sich bei der Einwirkung von Alkali auf ein Oxy-amidoxim die Azoxyverbindung isolieren, beim Dioxyguanidin¹⁾:



Das Azoxydicarbonamidoxim, die einzige bekannte aliphatische Azoxyverbindung, unterscheidet sich durch ihre große Zersetzlichkeit scharf von den Oxyazaurolsäuren. Namentlich wird ihr Dibenzoylderivat — das bei den Oxyazaurolsäuren sehr beständig ist — schon beim Uebergießen mit verdünnter Lauge sofort unter Aufschäumen (N₂) zerstört. Dabei zerfällt der hydrolytisch abgespaltene Azoxywasserstoff in Stickstoff und Wasser:



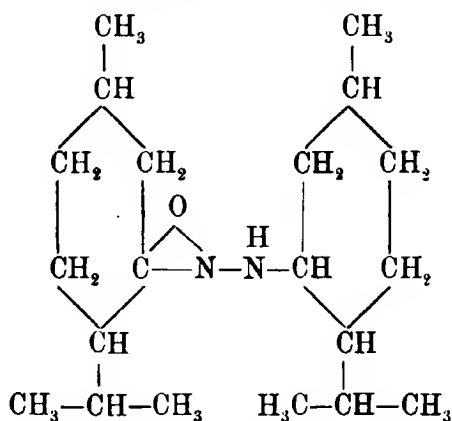
Als Azoxymenthon beschreibt Kishner ein Oxydationsprodukt des Menthon-menthylhydrazons mit Salpetersäure²⁾. Durch Reduktion wird das Hydrazon wieder gewonnen, während starke Salzsäure in 2 Moleküle Menthon und Hydrazin zerlegt. Nach dieser zweiten Reaktion dürfte wohl die mit Azoxymenthon isomere Verbindung

¹⁾ Wieland, Ber. 38, 1447 [1905]; 40, 1688 [1907].

²⁾ J. pr. Chem. 64, 124 [1901].

Tabelle XIII.

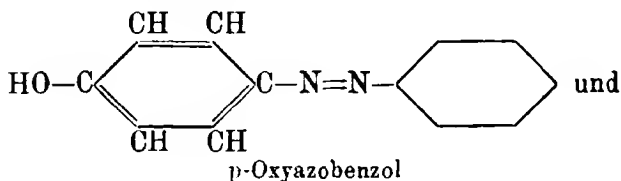
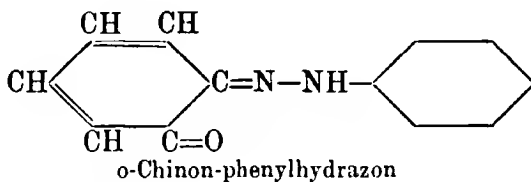
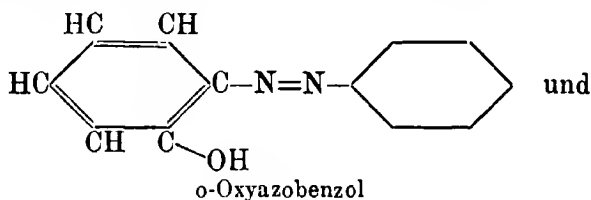
Verbindung	Bildungsweise	Farbe und Schmelzpunkt	Reaktionen	Literaturangaben
a) Azauroisäuren.				
Methylazauroisäure $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH} \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{NOH} \end{array}$	Oxydation von Hydrazoformoxim mit Brom	Dunkelgelbe Nadeln; Explosp. 138°	Konz. Salzsäure: Umlagerung in Isazaurolin	Wieland u. Heß, Ber. 42, 4187 [1909]
Amidomethylazauroisäure $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{NOH} \end{array}$	Aus Dioxycyanidin und Alkali	Orangerote Nadeln; Schmp. 184° u. Z.	Reduktion: Hydrazodicarbonamidmonoxim	Wieland u. Bauer, Ber. 40, 1683 [1907]
Aethylazauroisäure $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{NOH} \end{array}$	Reduktion von Aethylnitrosäure, aus Acetoxyamidoxim und Alkali	Orangerote Spieße vom Schmp. 142° u. Z.	Mit heißem Wasser Leukazon und N ₂ O	Meyer u. Constam, Ann. 214, 332 [1882]; Wieland, ebenda 353, 88 [1907]
b) Oxyazauroisäuren.				
Methyloxyazauroisäure $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC}-\text{N}-\text{NH}-\text{CH} \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{NOH} \end{array}$	Aus Formoxyamidoxim und Alkali	Strohgelbe Nadeln vom Explosp. 103°	Mit Wasser Zerfall in Stickstoff, CO ₂ und Blausäure; Reduktion: Hydrazoformoxim	Wieland u. Heß, Ber. 42, 4184 [1909]
Aethyloxyazauroisäure $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{NOH} \end{array}$	Aus Aethylnitrosäure und Acetoxyamidoxim	Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 106–108° u. Z.	Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung entsteht Oxy-leukazon und N ₂ O; Reduktion: Aethylazauroisäure	Wieland, Ann. 353, 98 [1907]
Azoxycarbonamidoxim $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$	Aus Dioxycyanidin und Alkali	Rotorangefarbenes Kristallpulver vom Schmp. 99° u. Z.	Sehr zersetzlich	Wieland, Ber. 38, 1452 [1906]

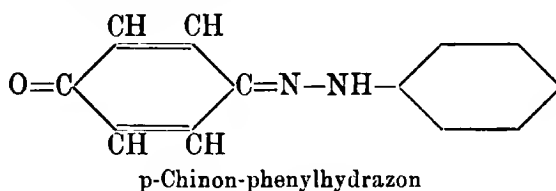


vorliegen. (Systematisches über diese Gruppe siehe Tabelle XIII auf S. 153.)

d) Die Konstitution der aromatischen Oxyazoverbindungen.

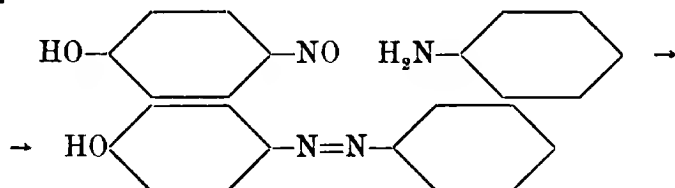
In allen Fällen, wo aliphatische Gruppen im Gefüge einer Azobindung stehen, lag mit großer Wahrscheinlichkeit die Neigung vor, die isomere Form des Hydrazons aufzusuchen, selbst da, wo die an und für sich so begünstigte Oximgruppe ihren Wasserstoff für die Umlagerung hergeben muß. Die einzige Ausnahme bildeten die Phenylazoalldoxime. Wie gestalten sich nun die Verhältnisse in rein aromatischen Systemen, wo eine o- oder p-ständige Gruppe das für eine mögliche Isomerie erforderliche Wasserstoffatom trägt? Wir kommen mit dieser Frage auf die Konstitution der Oxy- und Amido-azobenzole und der analogen anderen aromatischen Kerne, bei denen sich auch Azo- und Hydrazontypus gegenüberstehen, in den einfachsten Beispielen:



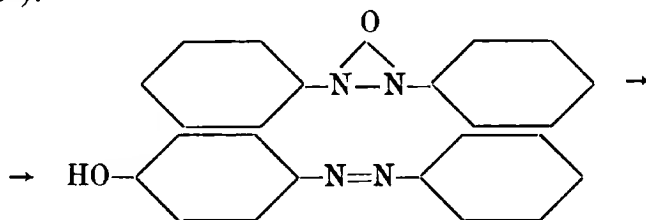


Auch in dieser außerordentlich intensiv bearbeiteten Gruppe fehlt bis jetzt, wie bei den analogen Derivaten der Keto-Enol-Tautomeren (Gruppe a), das Verhältnis wirklicher Isomerie. Man kennt immer nur eine Verbindung, und die Aufklärung der dynamischen Verhältnisse in diesen interessanten Systemen läuft daher auf die Konstitutionsermittlung dieser einen Verbindung hinaus. Die Lösung dieser Frage hat fast 30 Jahre mühevoller Arbeit beansprucht, und auch heute ist sie noch nicht mit absoluter Sicherheit, sondern nur mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gefunden. Die Wege, die zu ihr hinführten, geben ein so instruktives und anregendes Bild von der Technik der organischen Konstitutionserforschung, daß sie hier eine kurze historische Wiedergabe finden sollen¹⁾. Dies um so mehr, als sich dadurch wohl der anschaulichste Ueberblick über den Gegenstand geben läßt.

Kekulé hat im Jahre 1870 bei der Kuppelung von Diazobenzol mit Phenol und Naphtol die einfachsten aromatischen Oxyazoverbindungen entdeckt²⁾. Nitrosophenol und Anilin vereinigten sich zur gleichen Verbindung³⁾:



Sie entstand außerdem bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Azoxybenzol infolge intramolekularer Wanderung des Sauerstoffatoms⁴⁾:



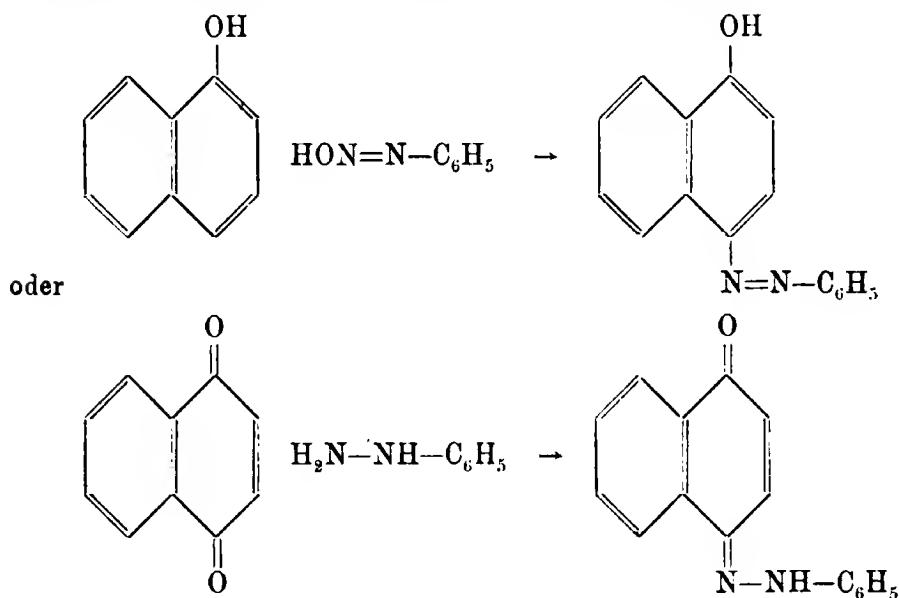
¹⁾ Man vgl. auch die historische Behandlung des Gegenstandes durch Auwers, Ann. 360, 11 [1908].

²⁾ Kekulé u. Hidegh, Ber. 3, 324 [1870].

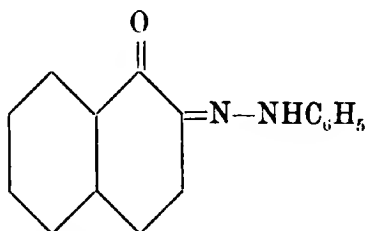
³⁾ Kimich, Ber. 8, 1027 [1875].

⁴⁾ Wallach u. Belli, Ber. 13, 525 [1880]; Ber. 14, 2617 [1881].

Es lag kein Grund vor, sie anders denn als Azoverbindung zu formulieren. Das Problematische wurde erst in die Gruppe hineingetragen, als Zincke bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Naphtochinon auf die gleiche Verbindung stieß¹⁾, die als Produkt der Kombination von Diazobenzol mit α -Naphtol schon bekannt war. Welcher der beiden Reaktionswege gab nun dem Endprodukt die Prägung?



Zincke hielt das α -Naphtolderivat für einen Azokörper hauptsächlich wegen seiner Löslichkeit in Alkalien, die es mit dem Oxyazobenzol teilt, während er für das alkalionlösliche aus β -Naphtochinon und Phenylhydrazin entstehende Isomere die Phenylhydrazonkonstitution:



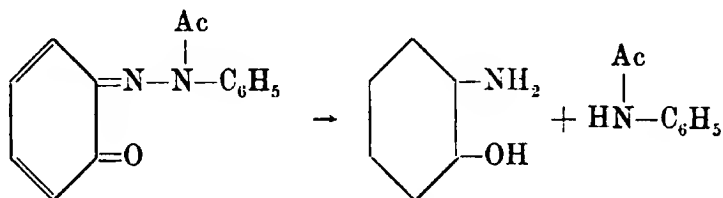
als die richtige betrachtete²⁾. Die sehr naheliegende Unterscheidung der möglichen Formen auf Grund der Säurenatur hat sich als trügerisch herausgestellt, nachdem später namentlich von Auwers typische Phenole ohne Säurefunktion entdeckt worden waren. Auch stand ihr das Bedenken entgegen, daß der erste Angriff des Alkalis in einer Umlagerung der neutralen in die saure Form bestehen könne.

¹⁾ Zincke, Ber. **16**, 1563 [1883]; Zincke u. Bindewald, Ber. **17**, 3032 [1884].

²⁾ Vgl. auch Liebermann, Ber. **16**, 2858 [1883].

In der Folge haben sich insbesondere H. Goldschmidt und Meldola mit den Oxyazokörpern beschäftigt. Goldschmidt hatte im Phenylisocyanat ein scheinbar zuverlässiges Reagens auf Hydroxylgruppen gefunden, frei von den Gefahren einer störenden Umlagerung.

Die Beobachtung, daß es mit p-Oxyazokörpern zu Urethanen zusammentrat, mit o-Oxyazokörpern dagegen nicht reagierte, führte, im Einklang mit Zinckes Ansicht, zur Auffassung jener als Oxyazokörper, dieser als Phenylhydrazone¹⁾. In einer zweiten Abhandlung²⁾ suchte Goldschmidt die Konstitution der Acylderivate der Oxyazokörper zu bestimmen und daraus einen Schluß auf die Muttersubstanzen zu ziehen. Da die acylierten o-Oxyazoverbindungen bei der Reduktion Acylanilid und Aminophenol gaben, wurden sie — anscheinend nicht ohne Berechtigung — für Hydrazonderivate gehalten:



Diese gleiche Konstitution wurde auch für die Grundkörper, als neu gestützt, aufrecht erhalten.

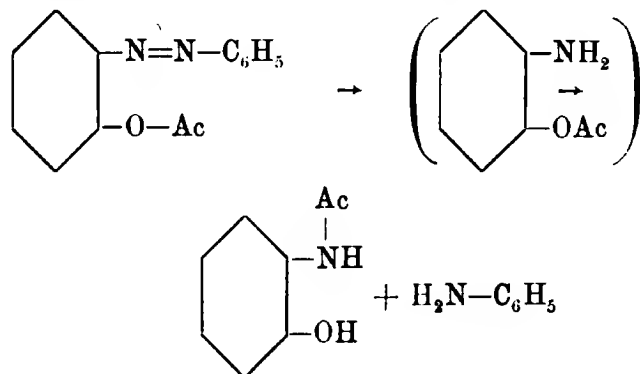
Wie die auf dem gleichen Gebiete schon etwas vorher von Meldola ausgeführten Untersuchungen lehrten³⁾, verläuft die Reduktion der acylierten Oxyazokörper weniger durchsichtig, als es nach den besprochenen Resultaten von Goldschmidt den Anschein hatte. Aber selbst wenn diese lückenlos gewesen wären, hätten sie noch keine Aufklärung der Sachlage gebracht, da nach unserer heutigen Anschauung die Konstitution von Derivaten über die Konstitution der (tautomer) Stammsubstanz absolut nichts aussagt. Die Strukturbestimmung organischer Substanzen ist fast bis auf unsere Zeit nach jener irrtümlichen Leitlinie gegangen, auch bei dem vorliegenden Thema hat sie vielfach als führendes Prinzip gedient. Wenn auch, wie wir sehen werden, die Konstitution der acylierten Oxyazoverbindungen für die wahrscheinliche Lösung der Frage entscheidend war und daher scharf bewiesen werden mußte, so verhalf doch nicht der einfache Rückschluß auf die Muttersubstanz zu diesem Erfolg, sondern erst Folgerungen, die sich aus den Beziehungen der isomeren Acylderivate ergaben.

¹⁾ Ber. 23, 487 [1890].

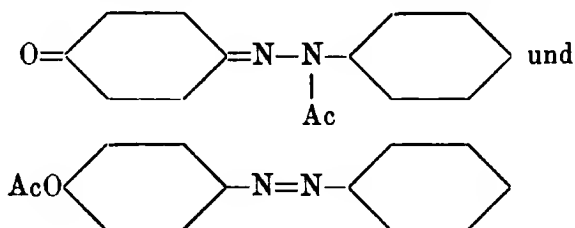
²⁾ Ber. 24, 2300 [1891].

³⁾ Meldola u. Morgan, Chem. Soc. 55, 117 [1889]; Meldola, ebenda 63, 923 [1893].

Das wesentliche Ergebnis der Meldolaschen Arbeiten bestand in der Feststellung, daß aus der Reduktion der acylierten Oxyazoverbindungen nicht nur Aminophenol und Acylanilid, sondern gleichzeitig N-acyliertes Aminophenol und Anilin, also zwei Paare von Reduktionsprodukten, hervorgehen. Das erste Paar würde auf ein N-Acylphenylhydrazon, das zweite auf eine O-Acyl-oxyazo-verbindung (unter Wanderung des Acyls an den Stickstoff; vgl. S. 162):



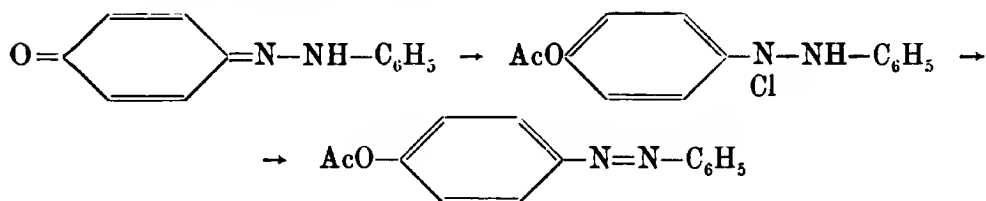
schließen lassen, verwirrende Verhältnisse, in denen Meldola keine Aussicht sieht, weiterzukommen. Die Aufklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen haben erst später die wichtigen Arbeiten von Auwers und seinen Schülern gebracht, die wir weiter unten besprechen werden. In der Konstitutionsfrage schien indes eine im Jahre 1895 veröffentlichte Untersuchung von Mc. Pherson mit einem Schlag Licht zu verbreiten ¹⁾. Er übertrug die Synthese der Oxyazoverbindungen aus Chinonen und Phenylhydrazin auf die acylierten Phenylhydrazine, schuf also Bedingungen, unter denen aller Voraussicht nach die Acylierungsprodukte der chinoiden Form entstehen mußten. In der Tat gab die Kondensation von asymmetrischem Benzoylphenylhydrazin mit Benzochinon (und α -Naphtochinon) eine von der durch direkte Benzoylierung des Oxyazobenzols erhaltenen verschiedene, mit ihr isomere Benzoylverbindung. Damit war wenigstens für ein Derivat die Isomerie in den Typen:



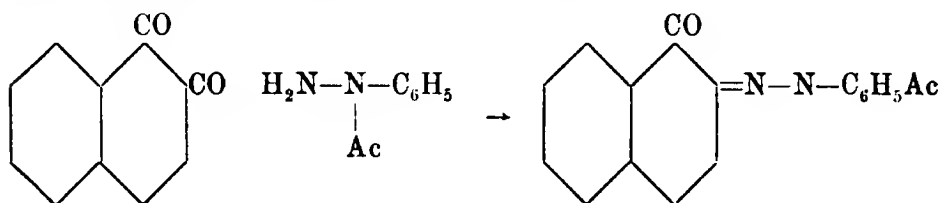
realisiert. Der Schluß jedoch, daß das freie Oxyazobenzol die Azostruktur besitze, weil seine Acylierungsprodukte jetzt als Azokörper

¹⁾ Ber. 28, 2414 [1895].

sichergestellt waren, war durchaus nicht einwandfrei, da es ja sehr wohl denkbar wäre, daß auch ein Chinonphenylhydrazon unter 1—6-Addition zu einem Acylazokörper würde:



In der o-Reihe fand sich dagegen keine Isomerie. Die Kondensation von Benzoylphenylhydrazin mit β -Naphtochinon lieferte die gleiche Verbindung, die man schon vorher durch Benzoylierung von β -Phenylazo- α -naphthol erhalten hatte. Da die chinoide Struktur durch die Synthese außer jedem Zweifel zu stehen schien:

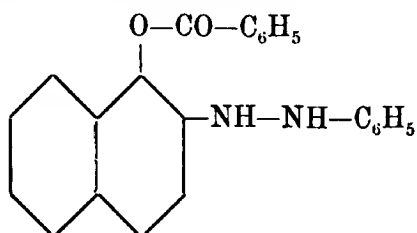


faßte Mc. Pherson die Muttersubstanz und allgemein alle o-Oxyazokörper als Chinonphenylhydrazone auf, eine Folgerung, der man sich aus den angeführten Gründen nicht ohne alle Bedenken anschließen kann. Auffallenderweise gab man sich mit den Erfolgen, die die Arbeit von Mc. Pherson brachte, zufrieden und hielt die Konstitutionsfrage der Oxyazokörper für gelöst. Nur Hewitt¹⁾ lehnte die chinoide Struktur auch für die o-Reihe ab, da nach seinen Untersuchungen die wichtigen Substitutionsvorgänge der Bromierung und Nitrierung in beiden Reihen gleichartig und zwar so verliefen, wie es für echte Phenole zu erwarten war.

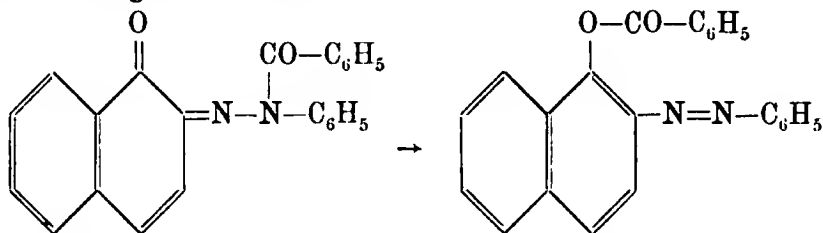
Eine entscheidende Wendung nahm die scheinbar zur Ruhe gekommene Konstitutionsforschung, als Goldschmidt, der inzwischen seine frühere Annahme von der Passivität der o-Oxyazokörper gegenüber Phenylisocyanat korrigiert hatte, mit berechtigten Zweifeln gegen die, wie man meinen konnte, kaum anfechtbare Struktur der acylierten o-Oxyazoverbindungen zu Felde zog²⁾. Bei der Reduktion des benzoylierten β -Phenylazo- α -Naphthols entstand nämlich ein benzoylierter Hydrazokörper, der bei seiner Unlöslichkeit in Alkalien die Benzoylgruppe am Sauerstoff tragen mußte:

¹⁾ Chem. Soc. 77, 99, 712 [1900]; 79, 155, 160 [1901].

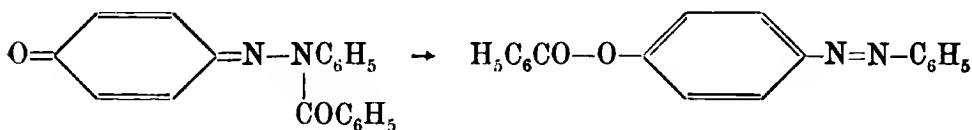
²⁾ Goldschmidt u. Löw-Beer, Ber. 38, 1198 [1905].



Da auch einwandfreie Phenole in manchen Fällen nicht alkalilöslich sind, so war diese Ableitung nicht bindend, Auwers hat aber einige Zeit nachher mit Sicherheit nachgewiesen, daß das Reduktionsprodukt von Goldschmidt die von diesem angenommene Konstitution wirklich besitzt¹⁾. Eine Umlagerung während der Reduktion war ausgeschlossen — das geht aus den Auwersschen Untersuchungen hervor (vgl. unten) —, daher mußte die von Goldschmidt reduzierte Benzoylverbindung eine Azoverbindung sein und dies war wiederum nur möglich, wenn bei ihrer Synthese nach Mc. Pherson eine Umlagerung der zweifellos zuerst entstandenen chinoiden Form unter Abwanderung der Benzoylgruppe an den Sauerstoff stattgefunden hatte.



Ehe die Sachlage in der o-Reihe klargestellt war, haben Willstätter und Veraguth²⁾ in der p-Reihe die Stabilitätsverhältnisse der beiden Isomeren geklärt, indem es ihnen gelang, unter der katalytischen Wirkung von Aetzkali in Aether das N-Benzoyl-Chinonphenylhydrazon von Mc. Pherson in O-Benzoyl-oxyazobenzol umzulagern:

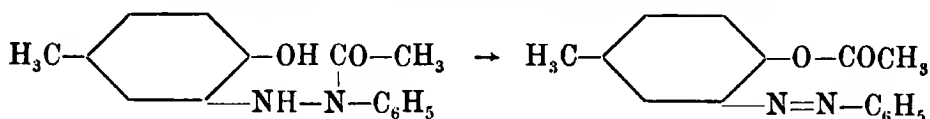


Fast gleichzeitig brachte Auwers die Beobachtung zur Kenntnis³⁾, daß N-Acetylhydrazo-kresol bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in O-Acetyl-oxyazokresol übergeht:

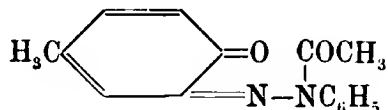
¹⁾ Auwers u. Eckhardt, Ann. 359, 336 [1908].

²⁾ Ber. 40, 1432 [1907].

³⁾ Ber. 40, 2154 [1907].



Auch hier war ja von vornherein das isomere N-Acetylchinon-phenylhydrazon



zu erwarten.

Durch diese Beobachtungen, die für die o-Derivate im folgenden noch ergänzt werden, ist sowohl in der o- als in der p-Reihe die Begünstigung der beiden Phenylazosysteme für die Acylderivate erwiesen, und man hat mit dem gleichen Recht wie in der aliphatischen Reihe aus dieser Tatsache den Schluß gezogen, daß, wenn hier ein chinoider Kern schon durch Wanderung einer Acylgruppe in den benzoide übergehe, dies für die Wasserstoffverbindungen erst recht gelte, daß also die beiden Arten von Oxyazokörpern wirklich diese Konstitution besitzen. Damit bleiben als einzige Chinone der ganzen Reihe die synthetischen p-Acylhydrazone von Mc. Pherson übrig.

Dieses Endresultat der Konstitutionsermittlung stimmt mit unseren Kenntnissen über die Beziehungen zwischen benzoide und chinoider Struktur aufs beste überein. Wir wissen, daß der aromatische Benzolkern thermodynamisch begünstigt ist und daß in zahlreichen Fällen chinoide Systeme sich spontan in benzoide umlagern. Auch die Reaktionen der Oxyazokörper enthalten keinen Widerspruch gegen diese Formulierung, den einzigen vielleicht darin, daß einige p- und fast alle o-Verbindungen alkaliunlöslich sind. Es scheint hier die Azogruppe die Acidität des Hydroxyls so weit herunterzudrücken, daß die Salze in wäßriger Lösung sehr stark hydrolysiert sind. In alkoholischem Alkali sind die Oxyazokörper ja löslich.

Für die konstitutionelle Zusammengehörigkeit der freien p-Oxyazoverbindungen und ihrer Salze, an deren Phenolstruktur wohl nie gezweifelt wurde, ist auch von physikalischer Seite her ein Beweis erbracht worden¹⁾. Es zeigte sich, daß die beiden Gruppen der Art nach optisch gleich absorbieren, daß aber die Intensität der Absorption bei den Salzen erheblich größer ist. Schon vorher hatten Hantzsch und Glover²⁾, ebenfalls auf absorptiometrischem Weg, die chemisch schon wahrscheinlich gemachte Strukturgleichheit der Alkyl- und Acylderivate mit den freien Oxyazoverbindungen auch optisch gestützt. Es

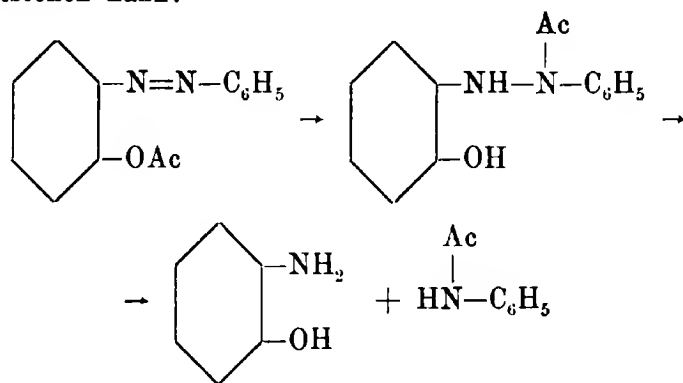
¹⁾ Gorke, Koeppe u. Staiger, Ber. 41, 1168 [1908].

²⁾ Ber. 39, 4160 [1906].

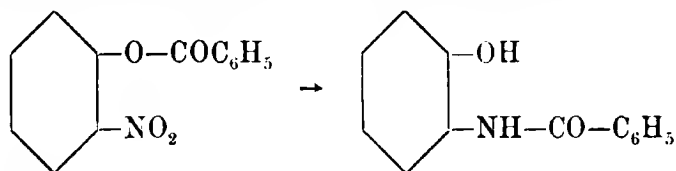
läßt sich erwarten, daß die optischen Methoden in der Vollkommenheit, zu der sie in den Händen von Auwers, Hantzsch, Knorr und anderen Chemikern in neuerer Zeit gekommen sind, gerade auf dem Tautomeriegebiet, z. B. bei den aliphatischen „Oxyazokörpern“, noch weiter wichtige Dienste leisten werden.

Die Umlagerungen im Gebiet der Oxyazoverbindungen.

Die widerspruchsvollen Resultate, die Meldola, wie oben erwähnt, bei der Reduktion der acylierten Oxyazokörper erhalten hat, haben wir bisher beiseite gelassen. Sie würden schwere Bedenken gegen die Gültigkeit der jetzt wahrscheinlichen Konstitution enthalten, wäre es nicht Auwers und seinen Schülern in zahlreichen Arbeiten gelungen, dem doppeldeutigen Ergebnis seinen irreführenden Sinn zu nehmen. Da diese Arbeiten für unsere Konstitutionsfrage erhebliche Bedeutung besitzen und gleichzeitig Tatsachen ans Licht gebracht haben, die für die Chemie der Hydrazoverbindungen von Wichtigkeit sind, seien sie hier kurz besprochen. Es handelt sich, dem Kern der Sache nach, um die Wanderung des Säurerestes vom Sauerstoff an den α - oder β -Stickstoff der bei der Reduktion intermediär auftretenden Hydrazoverbindung. Da diese im Laufe der Reduktion weiter gespalten wird, so erklärt sich die zuerst von Meldola gemachte Beobachtung, daß bei der Reduktion eines O-Acylderivats ein N-Acylanilid entstehen kann:

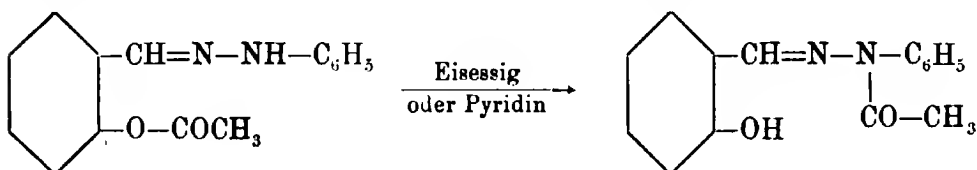


Schon seit längerer Zeit weiß man, daß acylierte o-Nitrophenole bei der Reduktion in Acylamino-phenole übergehen¹⁾:

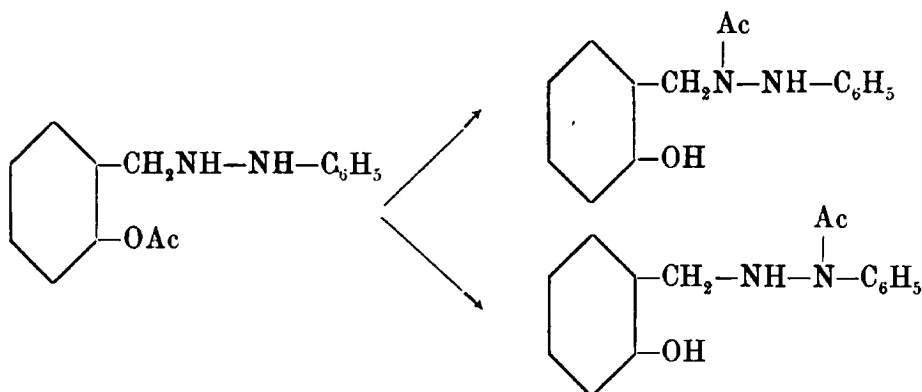


¹⁾ Böttcher, Ber. 16, 622 [1883].

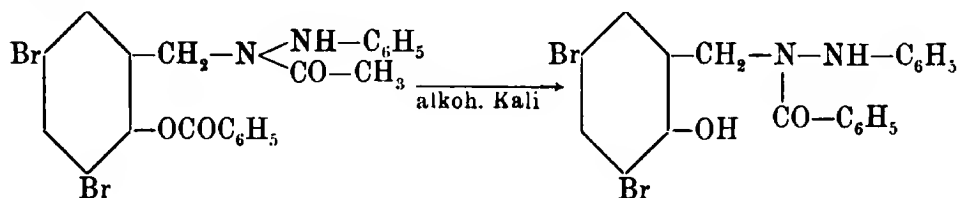
Die Unbeständigkeit der O-acyl-o-amidophenole¹⁾ findet sich auch bei den gleichartigen Abkömmlingen des o-Amido-benzylalkohols²⁾ und, was uns hier besonders interessiert, auch bei den Phenylhydrazonen von o-Oxy-aldehyden³⁾:



Hier nimmt also der Säurerest den Weg vom Sauerstoff zum zweiten Stickstoff. Bei der entsprechenden Hydrazoverbindung kann er sich an das erste und an das zweite Stickstoffatom begeben⁴⁾:



Ist der α -Stickstoff schon durch Acyl substituiert, so kann dies durch die Acylgruppe, die vom Sauerstoff herkommt, verdrängt werden, z. B. ⁵⁾:



Die Uebertragung dieser interessanten Umlagerungserscheinungen auf die Reduktion der O-Acyl-oxyazokörper⁶⁾ erklärt ohne alles weitere das Auftreten verschiedenartiger Produkte.

¹⁾ Auwers u. Eisenlohr, Ann. **369**, 209 [1909].

²⁾ Auwers, Ber. **37**, 2249 [1904]; Ann. **332**, 159 [1904].

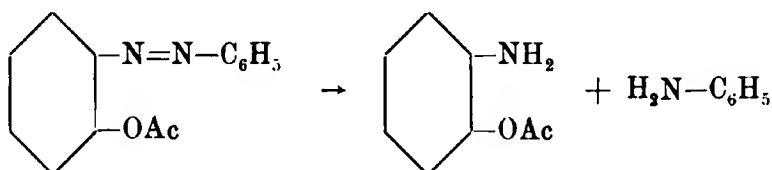
³⁾ Derselbe, Ber. **37**, 3903; Ann. **364**, 147 [1909]; **365**, 314 [1909].

⁴⁾ Auwers u. Dannehl, Ann. **360**, 1 [1908].

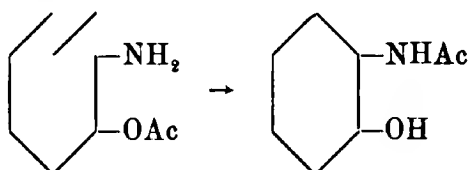
⁵⁾ Auwers, Ber. **42**, 267 [1909].

⁶⁾ Auwers u. Eisenlohr, Ann. **359**, 336; **360**, 11; **365**, 291; **369**, 209; Ber. **41**, 415 [1908]; H. Goldschmidt u. Eckardt, J. pr. Chem. **80**, 135 [1909].

1. Normale Reduktion führt zur Spaltung in O-Acyl-aminophenol und Anilin:

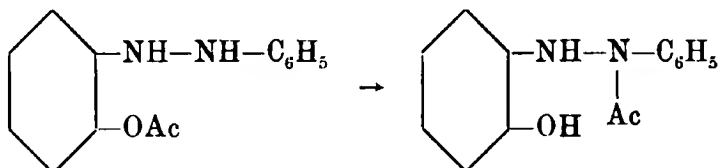


Das O-Acyl-aminophenol lagert sich spontan in die N-Acylverbindung um, die somit neben Anilin das Endprodukt darstellt:

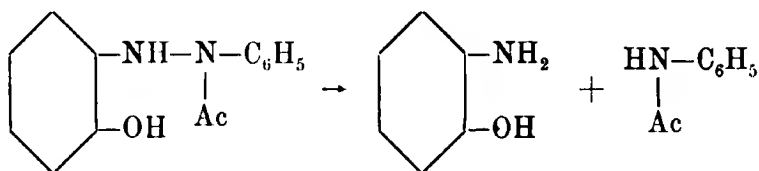


Ebensogut kann natürlich vor der Zertrennung der Hydrazogruppe der Acylrest an den ersten Stickstoff gewandert sein.

2. In der O-Acyl-Hydrazoverbindung findet Wanderung von Acyl an den zweiten Stickstoff statt:



Solche (alkalilösliche) Acylhydrazoverbindungen sind — wie auch die unlöslichen, zu 1. gehörigen — isoliert worden. Meist werden sie im weiteren Gang der Reduktion zerlegt:



Mit der Kenntnis dieser Vorgänge verschwinden die Hindernisse, die der Konstitutionserforschung aus den Ergebnissen der Reduktion erwachsen sind. Die auffallende Gruppenverschiebung folgt hier in der Hydrazoreihe gerade der entgegengesetzten Tendenz, wie bei den acylierten Oxyazoverbindungen. Dort sahen wir den Säurerest vom Stickstoff zum Sauerstoff wandern, während er sich hier vom Sauerstoff weg, unter Austausch gegen Wasserstoff, zum Stickstoff hin bewegt.

Tabelle XIV.

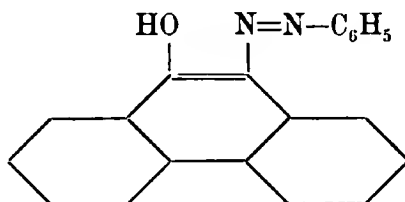
Name und Formel	Bildung	Farbe und Schmelzpunkt	Löslichkeit in Alkalien und Säuren	Literatur
o-Oxyazobenzol 	Durch Kuppelung von Phenol neben der p-Verbindung, ebenso durch Umlagerung von Azoxybenzol	Orangerote Nadeln vom Schmp. 83°	Bedeutend weniger sauer und weniger basisch als die Isomeren	Bamberger, Ber. 33, 1950 [1900]; Ber. 36, 3190, 3192 [1903]
m-Oxyazobenzol 	Aus o-Anisidin mit Diazobenzol, Abspaltung der NH ₂ -Gruppe und von HOCH ₃	Kanariengelbe Kristalle vom Schmp. 114—117°	Mit orangeroter Farbe in wäßrigen Alkalien löslich; gibt auch mit starken Mineralsäuren Salze	Jacobson u. Hönigsberger, Ber. 36, 4102 [1903]
p-Oxyazobenzol 	Aus Phenol u. Diazobenzol; aus Azoxybenzol mit konz. Schwefelsäure	Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 148°	Ebenso	Kekulé u. Hidegh, Ber. 3, 324 [1870]. Lit. bedeutend
O-Benzoyl-p-oxyazobenzol 	Aus p-Oxyazobenzol und Benzoylchlorid; durch Umlagerung des (folgenden) Isomeren	Gelbe Blättchen vom Schmp. 138°	Unlöslich	Tschirwinsky, Ber. 6, 561 [1873]
p-Chinonbenzoylphenylhydrazon 	Aus Chinon und Benzoylphenylhydrazin	Gelbe Nadeln vom Schmp. 171°	Unlöslich, wird durch festes Kali umgelagert	Mc Pherson, Ber. 28, 2416 [1895]

Fortsetzung von Tabelle XIV.

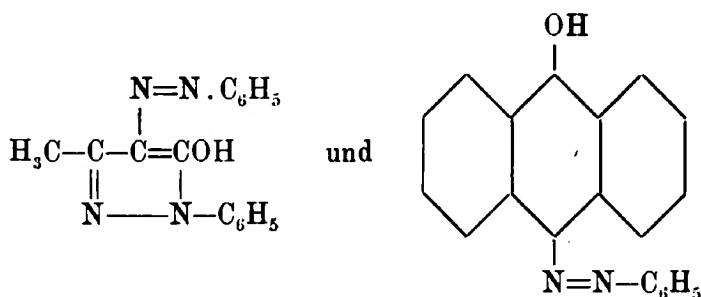
o-Benzoyl-o-oxyazobenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{--OCOC}_6\text{H}_5\text{--N=NC}_6\text{H}_5$	Aus o-Chinon u. Benzoyl-phenylhydrazin	Orangefarbige Nadeln vom Schmp. 93°	Unlöslich	Derselbe, Journ. Am. Chem. 31, 284 [1909]
α -Phenylazo- α -naphthol $\text{N=NC}_6\text{H}_5\text{--C}_{10}\text{H}_7\text{--OH}$	Aus α -Naphthol und Diazobenzol; aus α -Naphtochinon u. Phenylhydrazin	Dunkelrote, metallglänzende Nadeln vom Schmp. 206° u. Z.	Schon in Soda zum rotbraunen Salz löslich; gibt auch Salze mit Säuren	Zincke u. Bindewald, Ber. 17, 3027 [1884]
α -Phenylazo- β -naphthol $\text{N=NC}_6\text{H}_5\text{--C}_{10}\text{H}_7\text{--OH}$	Aus β -Naphtochinon und Phenylhydrazin	Tiefrote Nadeln vom Schmp. 138°	Sehr wenig löslich in Alkalien und Säuren	A. a. O. S. 3031
β -Phenylazo- α -naphthol $\text{OH--C}_{10}\text{H}_7\text{--N=NC}_6\text{H}_5$	Aus β -Naphthol und Diazobenzol	Rote cantharidenglänzende Nadeln vom Schmp. 134°	Unlöslich in Alkalien, dagegen in starken Mineralsäuren löslich	Liebermann, Ber. 16, 2860 [1883]
α -Naphtochinon-benzoylphenylhydrazon $\text{O=C}_6\text{H}_4\text{=N--N<COC}_6\text{H}_5$	Aus α -Naphtochinon und Benzoylphenylhydrazin	Gelbe Nadeln vom Schmp. 161,5°	Unlöslich	Me Person, Am. Chem. Journ. 22, 376 [1899]
O-Benzoyl- α -phenylazo- α -naphthol $\text{OCOC}_6\text{H}_5\text{--C}_{10}\text{H}_7\text{--N=NC}_6\text{H}_5$	Aus α -Phenylazo- α -Naphthol und Benzoylchlorid	Gelbe Nadeln vom Schmp. 121,5°	Unlöslich	Meldola, Chem. Soc. 55, 606

Ueber die Struktur der Oxyazokörper bzw. Ketohydrazone, die sich von anderen Ringsystemen ableiten.

Durch die Hilfsmittel, die bei der behandelten Konstitutionsforschung erworben worden sind, wurde auch die Aufklärung einiger anderer, hierher gehöriger Verbindungen ermöglicht. So erwies sich das seither als Phenylhydrazon aufgefaßte Derivat des Phenanthrols — das auch aus Phenanthrenchinon mit Phenylhydrazin entsteht — als Oxyazoverbindung ¹⁾:



Das gleiche gilt von dem mehrfach untersuchten Kuppelungsprodukt des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons ²⁾ und von dem des Anthranols ³⁾ mit Diazobenzol; sie besitzen aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution:



Dagegen scheinen einige andere Verbindungen, die sich von mehr aliphatischen Ringsystemen ableiten, Phenylhydrazone zu sein. Es sind dies die Derivate des Acenaphtenchinons ⁴⁾ (I), des 4-Methylketo-cumaranons ⁵⁾ (II und III), des Thionaphtenchinons ⁶⁾ (IV und V) und des Isatins ⁷⁾ (VI und VII):

¹⁾ Auwers, Ann. **378**, 211 [1911].

²⁾ A. a. O. S. 218; Bülow, Ber. **32**, 197 [1899]; Eibner, Ber. **36**, 2687 [1903]; **39**, 2022 [1906].

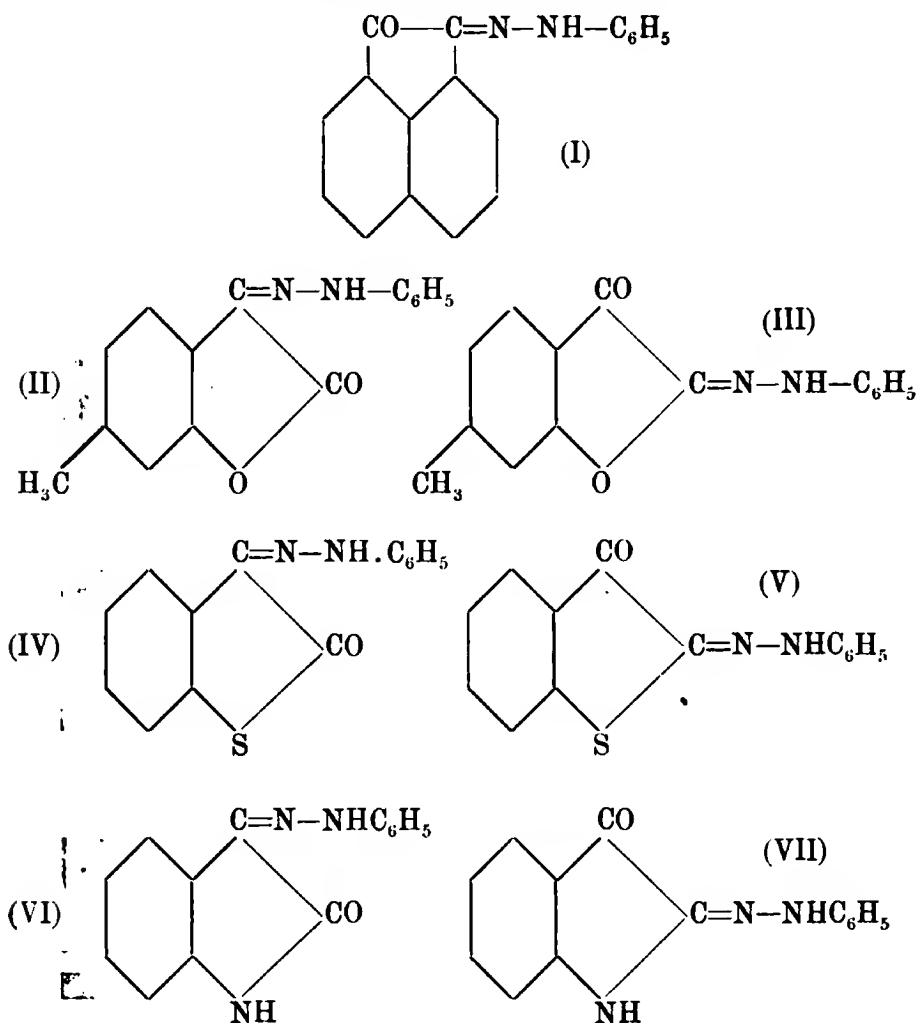
³⁾ K. H. Meyer u. Zahn, Ann. **396**, 152 [1913].

⁴⁾ Auwers, Ann. **378**, 243 [1911].

⁵⁾ Derselbe, ebenda **381**, 266 [1911].

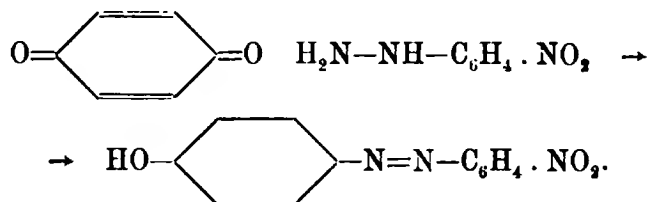
⁶⁾ Ebenda S. 276.

⁷⁾ Ebenda S. 303.



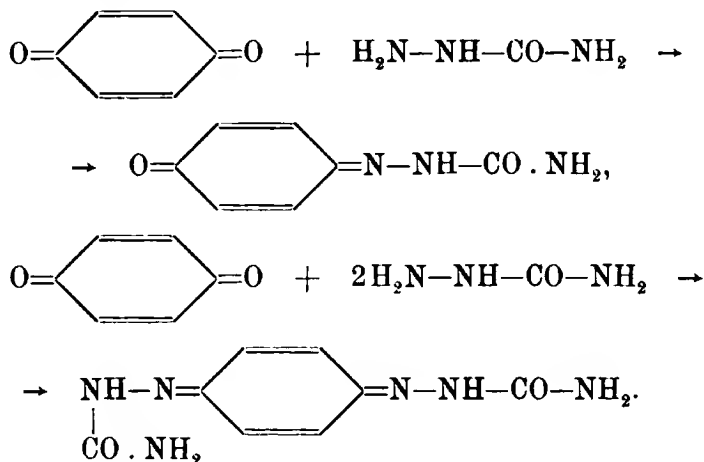
Einige den Oxyazokörpern verwandte Verbindungen.

Benzochinon selbst läßt sich mit Phenylhydrazin nicht zu p-Oxyazobenzol vereinigen; die Base wirkt hier lediglich als Reduktionsmittel. Dagegen können negativ substituierte Hydrazine, wie p-Nitrophenylhydrazin, ebenso wie die Acylphenylhydrazine zur Kondensation gebracht werden ¹⁾:

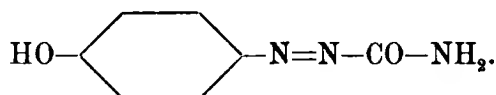


¹⁾ Borsche, Ann. 357, 171 [1907].

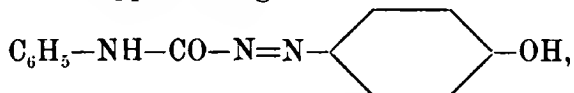
Es sei hier auch kurz der den Oxyazokörpern nahestehenden Kombinationsprodukte der Säurehydrazide mit Chinonen Erwähnung getan. Dabei geht die Reaktion ebenfalls ohne stark hervortretende Reduktionswirkung von seiten des Hydrazids vor sich. Semicarbazid kann zu einem und zu zwei Molekülen mit Chinon reagieren¹⁾:



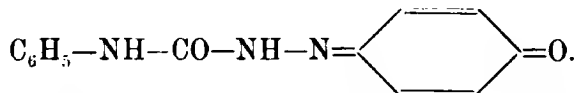
Neben der chinoiden Struktur kommt hier auch die Oxyazoformel in Frage, z. B.:



Es ist schwierig, in dieser Gruppe zwischen den beiden Konstitutionsmöglichkeiten zu entscheiden. Die chemische Diagnose sagt wenig. So reagiert das Paarungsprodukt aus Phenylsemicarbazid und Chinon²⁾ mit Benzolsulfinsäure wie ein Azokörper (Addition an die N=N-Doppelbindung):



mit einem zweiten Molekül Semicarbazid dagegen unter Wasserabspaltung und erneuter Kondensation wie ein Chinon:



Vielleicht gehören diese Verbindungen und die ihnen nahestehenden wie Formylazophenol³⁾ — aus Chinon und Formylhydrazin —

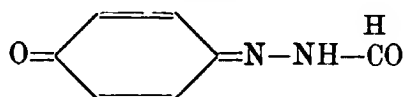
¹⁾ Thiele u. Barlow, Ann. **302**, 329 [1898].

²⁾ Borsche, Ann. **334**, 155 [1904].

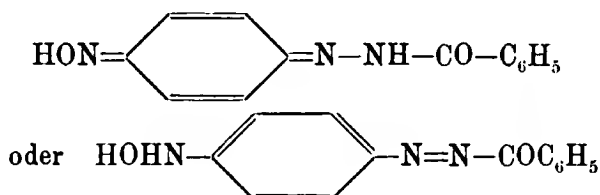
³⁾ Borsche u. Ockinga, Ann. **340**, 85 [1905].

Tabelle XV.

Verbindung	Bildung	Aussehen	Schmelzpunkt	Literaturangaben
Chinonsemicarbazon (p-Oxyphenylazofornamid) 	Aus Chinon + 1 Mol Semicarbazid	Gelbe Nadelchen	172°	Thiele u. Barlow, Ann. 802, 329 [1898]
Chinondi-semicarbazon 	Aus Chinon + 2 Mol Semicarbazid	Rotes Pulver	ca. 243°	Ebenda
Chinon-amidoguanidin 	Aus den Komponenten	Kirschrote Nadeln	Schmp. des Nitrats bei 186° u. Z.	Ebenda S. 316
Chinonbisamidoguanidin 	Aus 2 Mol Amidoguanidin und 1 Mol Chinon	Dunkelrote Nadeln	250° u. Z.	Ebenda S. 319
Chinonoximsemicarbazon 	Aus Nitrosophenol und Semicarbazid	Braungelbe Nadeln	238°	Ebenda S. 331
Formylazophenol 	Aus Chinon und Formylhydrazin	Gelbbraune Nadelchen	141—142° u. Z.	Borsche u. Ockinga, Ann. 340, 92 [1905]
p-Oxyphenyl-azo-formanilid 	Aus Chinon und Phenylsemicarbazid	Gelbrote Prismen	185—186° u. Z.	Borsche, ebenda Ann. 334, 167 [1904]
Chinonoximbenzoylhydrazon 	Aus Nitrosophenol und Benzoylhydrazin	Bräunlichgelbe Blättchen	209—210° u. Z.	Borsche, ebenda 313, 186 [1905]



und das Benzoylhydrazon des Chinonoxims¹⁾ — aus Nitrosophenol und Benzhydrazid —

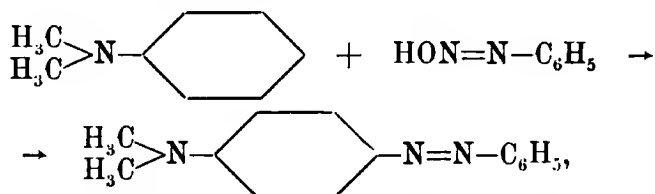


zu den tautomeren Substanzen mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit; in festem Zustand dürften sie wohl Azoverbindungen sein.

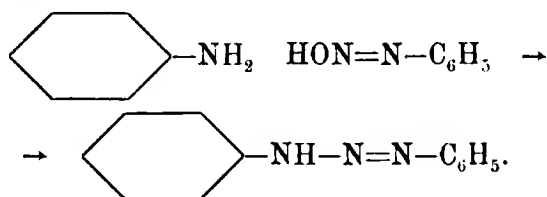
(Diese Verbindungen sind beschrieben auf S. 170, Tabelle XV.)

e) Die Amido-azoverbindungen.

Wie mit Phenolen, so lassen sich die Diazoverbindungen bekanntlich auch mit Aminen zusammenlegen. Dabei tritt — in schwach saurer Lösung — bei sekundären und tertiären aromatischen Aminen die Diazo-Gruppe direkt in die p-Stellung am Benzolkern:



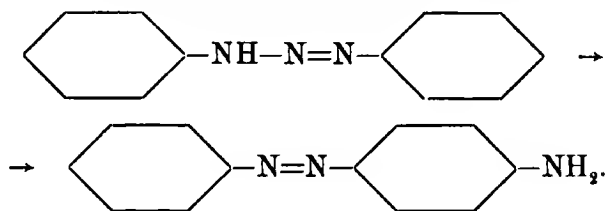
während primäre Amine meist nicht direkt in p-Stellung gekuppelt werden können, sondern sich zuerst am Stickstoff mit dem Diazo-est zu den sog. Diazoamidokörpern vereinigen:



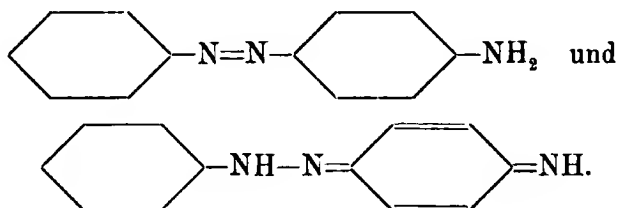
Diese werden dann durch verdünnte Säuren — am glattesten beim Erwärmen mit dem Chlorhydrat des Amins²⁾ — unter Wanderung der Phenylazo-Gruppe in jene Basen umgelagert:

¹⁾ Borsche, ebenda 343, 176 [1905].

²⁾ H. Goldschmidt u. Reinders haben festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung der Konzentration des Katalysators (Arylaminchlorhydrat) direkt proportional ist (Ber. 29, 1369 [1896]).



Die Amidoazoverbindungen sind, wie ihre Verwandten in der Phenolreihe, theoretisch in zwei isomeren Formen denkbar, einmal in der, die ihre Benennung ausdrückt, und dann in einer chinoiden, nach der sie als Phenylhydrazone von Chinon-moniminen erscheinen:



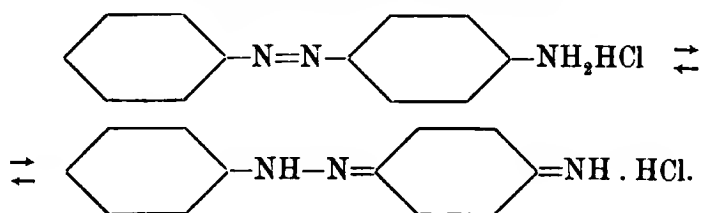
Die freien Basen sind, wie die Oxyazokörper, nur in einer Form bekannt. Daher bereitet die Entscheidung über ihre Konstitution die gleichen Schwierigkeiten wie dort: Aus der großen Aehnlichkeit von Dimethylamido-azobenzol, einem zweifellosen Azokörper, mit dem Amidoazobenzol selbst, ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit die Folgerung, daß dieses und seine einfacheren Derivate wirklich Azoverbindungen sind. Darauf deutet namentlich auch die stark hervortretende Analogie in den Absorptionsspektren. Die Isomerie scheint in den Salzen aufzutreten, von denen man zwei Arten kennt. Man hat sie zuerst beim Amidoazobenzol selbst beobachtet. Hier fällt aus der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff anfangs ein hellrosafarbiges Chlorhydrat aus¹⁾, das sich leicht in das schon lange bekannte, lebhaft rote umlagert. Hantzsch hat diese Salzisomerie eingehend untersucht und in mehreren anderen Beispielen wieder gefunden. Meist erwies sich die hellfarbige Form als die labile, die dunkle als stabil, doch finden sich auch einige Paare, wo die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Für die hellfarbigen Salze kommt Hantzsch durch den optischen Vergleich mit dem Azobenzol zu dem Schluß, daß sie wahre Amidoazosalze seien, während er die dunklen chinoid auffaßt²⁾.

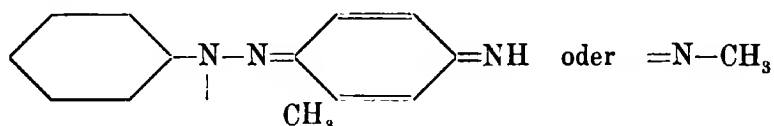
Meist stellt sich nach Hantzschs Untersuchungen in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren ein:

¹⁾ Thiele, Ber. **36**, 3965 [1903].

²⁾ Hantzsch u. Hilscher, Ber. **41**, 1171 [1908]; siehe auch Hewitt, ebenda S. 1986; Hantzsch S. 2435; Ber. **42**, 2129 [1909].

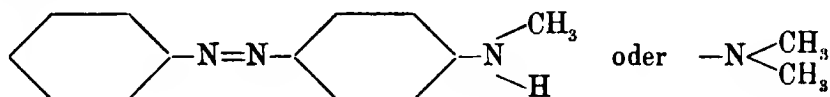


Die Lage dieses Gleichgewichts hängt einmal von der Natur der einzelnen Amidoazobasen, außerdem aber sehr stark von der Art des Lösungsmittels ab. So scheinen Aceton, Aether, Alkohol den Azotypus, die indifferenten Lösungsmittel und Chloroform dagegen den chinoiden zu begünstigen. Vorerst fehlt noch der scharfe chemische Beweis für die Theorie von Hantzsch, nach der die verschiedenfarbigen Salze das Azo- und Chinoid-isomere darstellen sollen. Er würde näher gerückt sein, wenn die schon vergeblich angestrebte Gewinnung der festgelegten Alkylhydrazon-imine, wie

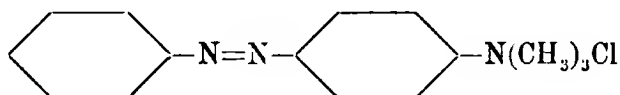


gelänge.

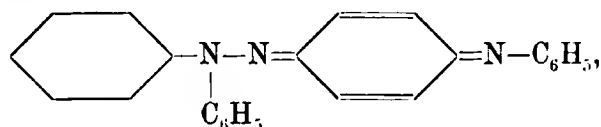
Diese Basen würden sich als solche von dem isomeren Methylamido-azobenzol



wohl wenig unterscheiden, dagegen müßten ihre Salze in den Eigenschaften mit den „dunkelfarbig“ Amidoazobenzolsalzen zusammenstimmen und in gleicher Weise diese Reihe scharf kennzeichnen, wie die unverrückbaren und nur im hellfarbigen Typus bekannten quartären Trimethylammonium-azosalze ¹⁾



die azoide Reihe. Bis jetzt kennt man von der chinoiden Reihe nur das Diphenylderivat ²⁾

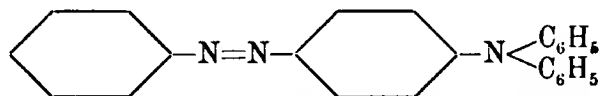


¹⁾ Vgl. auch Vorländer, Ber. **36**, 1486 [1903]; Ann. **345**, 303 [1906].

²⁾ Wieland u. Wecker, Ber. **43**, 3260 [1910].

eine braunrote Base, deren einsäurige Salze intensiv violett gefärbt sind (vgl. darüber S. 34). Sie besitzen jedoch das von Hantzsch als charakteristisch für die dunkelfarbigten Aminoazosalze angegebene Bandenspektrum nicht.

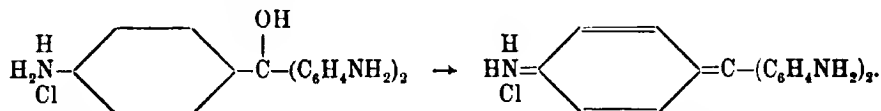
Stellt man sich auf den Standpunkt der Hantzschschen Vorstellung, nach der also eine gewisse Gleichberechtigung der beiden Salzgattungen besteht, so erhebt sich die Frage, wie sich der im vorhergehenden Kapitel (S. 161) angeführte Leitsatz über die Stabilitätsverhältnisse des Benzolsystems mit diesen Beziehungen verträgt. Die freien Basen gehorchen dem Prinzip, sie sind höchst wahrscheinlich echte Benzolderivate. Erst bei der Salzbildung tritt eine Neigung zur chinoiden Umlagerung hervor. Man wird zum Verständnis dieser Tatsache daran denken müssen, daß von zwei isomeren Basen bei der Salzbildung an und für sich die stärkere, das ist die mit der größeren Affinitätskonstante, den Vorrang haben wird; bei ihrer Absättigung mit der Säure wird am meisten Affinität gebunden. Nun ist zweifellos die chinoide Form erheblich basischer als die benzoide ¹⁾. Das geht schon daraus hervor, daß die vorhin erwähnte Base, das Chinonanilidiphenylhydrazon trotz der drei Phenylgruppen mit Säuren beständige, nicht besonders stark hydrolysierte Salze gibt, während das noch unbekannte, aber durch Kuppelung von Triphenylamin mit Diazobenzol wohl leicht darstellbare Isomere



höchstens noch mit der Azogruppe recht labile Salze entstehen lassen wird.

Man kann sich demnach vorstellen, daß bei der Salzbildung der Amidoazoverbindungen die Tendenz zur Umlagerung in die stärker basische chinoide Struktur hervortreten wird, daß ihr aber ein Widerstand entgegensteht in dem Beharrungsvermögen des an dieser Umlagerung beteiligten Benzolkernes. Dabei könnte für die beiden Salz-

¹⁾ Man vergleiche dazu die Salzbildung der amidierten Triarylcarbinole:



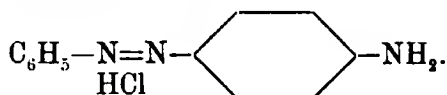
Die basizitätserhöhende und gleichzeitig die Farbe der Salze vertiefende Funktion der benzoiden Amidoarylgruppen in den Triphenylmethanfarbbasen wird bei den

chinoiden Amidoazosalzen offenbar von der N-Anilinogruppe ausgeübt.

formen eine nahezu gleichgroße Bildungs- und Existenzmöglichkeit herauskommen, wie dies die Beobachtungen von Hantzsch ausdrücken¹⁾.

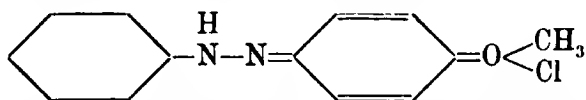
Immerhin verträgt sich mit der Annahme der chinoiden Struktur für die dunkelfarbigten Salze ihr starker hydrolytischer Zerfall nicht recht. Es ergab sich nämlich aus Messungen, bei denen durch Ausschütteln der wäßrigen Hydrochloridlösung mit Benzol — in Kenntnis des Verteilungsquotienten der Base zwischen Benzol und Wasser — der Grad der Hydrolyse bestimmt wurde, für Aminoazobenzol eine Affinitätskonstante, kaum größer, als die für *m*-Nitranilin²⁾. Dies würde auf alle Fälle in dem Gleichgewicht azoides \rightleftharpoons chinoides Salz der chinoiden Komponente nur eine geringe Beteiligung gestatten.

Eine dritte Möglichkeit der Salzbildung bestünde in der Fixierung der Säure an der Azogruppe, z. B.:



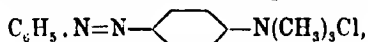
Diese Struktur der Salze ist nicht wahrscheinlich, da man nicht recht einsieht, warum die Aminogruppe zugunsten der wenig basischen Azogruppe auf die Beteiligung an der Salzbildung verzichten sollte. Hantzsch hat sie auch durch optische Argumente zurückgewiesen³⁾.

Wahre Azosalze sind dagegen die Säureadditionsprodukte des Azo-benzols und die Salze der stärker basischen Oxyazobenzole und der Naphtolkuppelungsprodukte. Ob auch die weit tiefer farbigen Salze des *p*-Methoxyazobenzols diesem Typus angehören, ist fraglich. Man wird sie mit Hantzsch wohl eher als chinoiden Oxoniumsalze



aufzufassen haben, um so mehr als von dem analog gebauten *p*-*p'*-„Azo-phenylmethylsulfid“

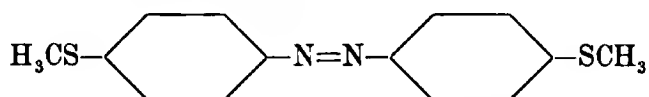
¹⁾ In einer eben erschienenen Arbeit (Ber. 46, 1537 [1913]) kommt Hantzsch auf Grund der von neuem bestimmten Absorptionskurven der Aminoazobasen und -salze zu einer Modifikation seiner früheren Ansicht. Danach soll schon das freie Aminoazobenzol chinoid sein, ebenso wie die gelben Salze, und zwischen diesen und der roten Salzreihe, die gemäß der früheren Anschauung chinoid bleibt, soll ein Verhältnis von „Valenzisomerie“ bestehen. Da den quartären Aminoazosalzen, z. B.



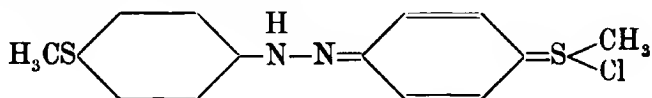
ihre Azostruktur — wegen ihres azobenzolähnlichen Spektrums — bleibt, so würde mit der neuen Theorie Hantzschs die Zahl der Isomeren bei den Amino-azobenzol-salzen auf drei gesteigert (Anm. bei der Korrektur).

²⁾ Farmer u. Warth, Chem. Soc. 85, 1726 [1904].

³⁾ Ber. 42, 2129 [1909].

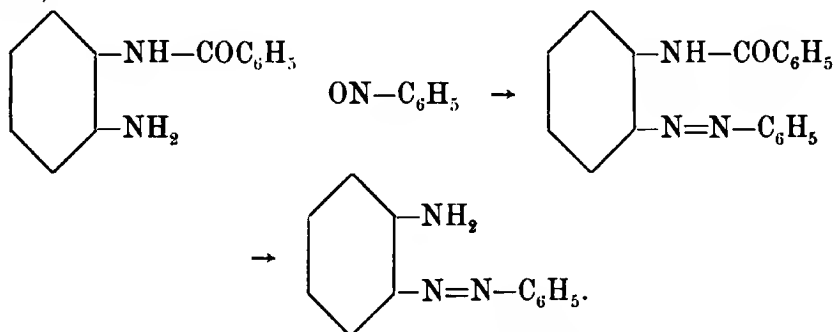


blaue Salze beschrieben wurden¹⁾, die nicht ohne Zwang in ein anderes, als in das chinoides Formelgewand



einzukleiden sind. Sie bilden so ein schönes Musterbeispiel für die Willstätter-Piccard'sche Theorie der teilchinoiden Farbstoffe.

In der Reihe der o-Amidoazoverbindungen sind, wie es scheint, keine verschiedenfarbigen Salze angetroffen worden. Auch hat die Konstitutionsfrage keine weitere Bearbeitung gefunden. Man wird wohl annehmen dürfen, daß die gleich den p-Verbindungen als basische Azofarbstoffe wichtigen o-Amidoazoverbindungen wirkliche Azokörper sind. Das einfache Amidoazobenzol ist erst in jüngster Zeit durch Kondensation von Benzoyl-o-phenylendiamin mit Nitrosobenzol gewonnen worden²⁾



m-Amidoazobenzol — aus m-Amidoacetanilid und Nitrosobenzol³⁾ — ähnelt den beiden Isomeren im Äußeren so sehr, daß dadurch deren Auffassung als Azoverbindungen eine weitere Stütze erhält. (Tabelle XVI siehe S. 177.)

Ueber den Mechanismus der Kuppelungsreaktion.

Die erste eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand ist vor einigen Jahren von Dimroth im Zusammenhang mit der früher (S. 135) erwähnten Untersuchung ausgeführt worden. Zuerst wurde die wichtige Tatsache festgestellt, daß von Keto-Enol-Desmotropen nur die Enole kuppeln⁴⁾. Nachdem am Tribenzoylmethan und weiter in der aromatischen

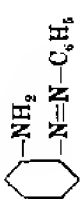

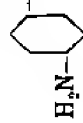
¹⁾ Brand u. Wirsing, Ber. 45, 1760 [1912].

²⁾ F. H. Witt, Ber. 45, 2380 [1912].

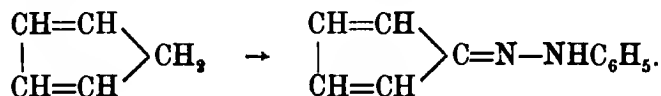
³⁾ Mills, Chem. Soc. 67, 928 [1895].

⁴⁾ Ber. 40, 2404, 4460 [1907].

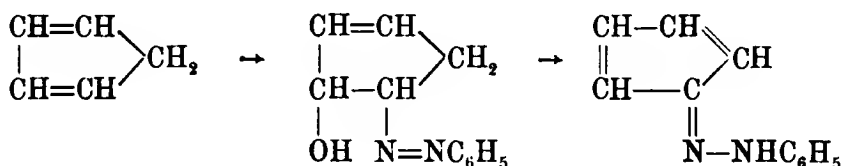
Tabelle XVI.

Name	Charakterisierung	Salze	Literaturangaben
o-Aminoazobenzol 	Rotgelbe Nadeln vom Schmp. 122°	Sulfat: hellgrün, mit metallischem Schimmer, in Lösung braunrot; bei der Oxydation entsteht Phenylazimidobenzol 	F. H. Witt, Ber. 45, 2382 [1912]; Charrier, Chem. C. 1910, II, 1894 (Selbstzersehung der homologen Basen)
m-Aminoazobenzol	Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 56--57°	Keine Salze beschrieben	Mills, Chem. Soc. 67, 928 [1895]
p-Aminoazobenzol	Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 125--126°, besitzt zwei kristallinische Phasen (Vorländer, Ber. 40, 1419 [1907])	Labiles hell rosafarbiges, stabiles violettes Chlorhydrat	Kekulé, Z. f. Chem. 1866, 689; Griefß u. Martius, Z. 1866, 132
p-Amidophenyl-azoformamid 	Durch Autoxydation der Hydrasylverbindung, die durch Reduktion des Chinonoximsemicarbazons (S. 170) gewonnen wird	Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 125° u. Z.	Borsche u. Reclaire, Ber. 40, 3807 [1907]

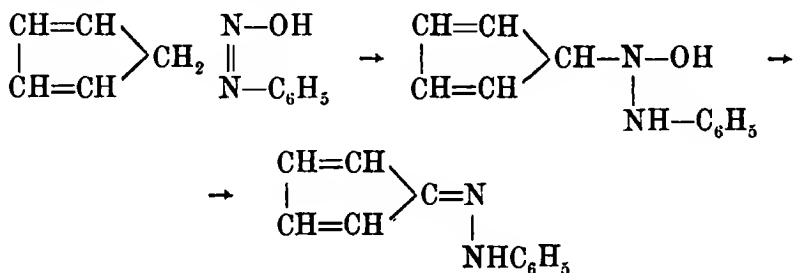
Reihe am p-Nitrophenol als erste Einwirkungsprodukte O-Diazoäther isoliert werden konnten¹⁾, die sich dann in die C-Isomeren umlagerten, gewann die Auffassung, daß der Kuppelungsprozeß bei den Enolen allgemein diesen Weg nehme, sicheren Boden. Sie umfaßt aber nicht alle Möglichkeiten der Kondensation organischer Verbindungen mit Diazobenzol. So läßt sich Cyclopentadien auch mit Diazobenzol zusammenlegen²⁾:



Hier hat man zwischen zwei Erklärungen die Wahl. Entweder findet zuerst Addition von Diazobenzol an die Doppelbindung statt, der eine Wasserabspaltung folgt:



oder aber der reaktionsfähige Körper lagert sich mit Hilfe eines locker gebundenen Wasserstoffatoms an die Doppelbindung der Diazogruppe:



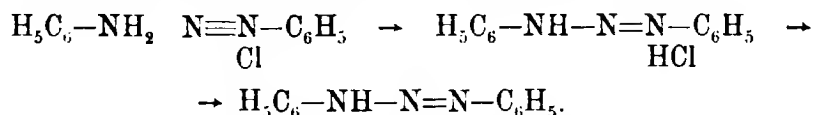
Der erste Erklärungsversuch würde die Kuppelung des Dimethylanilins und der Phenoläther³⁾ in sich schließen; er hat durch eine wichtige Arbeit von K. H. Meyer³⁾ stark an Boden gewonnen und wird sicherlich vielen Erscheinungen gerecht.

Die zweite Hypothese findet eine gute Stütze an der Kuppelung des Ammoniaks, der aliphatischen und der primären aromatischen Amine, des Hydroxylamins, der Hydrazine, also von Verbindungen ohne doppelte Bindung, bei denen man wohl der Annahme, der bewegliche Wasserstoff veranlasse die Reaktion, kaum wird entraten können:

¹⁾ Ber. 41, 4012 [1908].

²⁾ Thiele, Ber. 33, 673 [1900].

³⁾ K. H. Meyer u. Lenhardt, Ann. 398, 78 [1913].

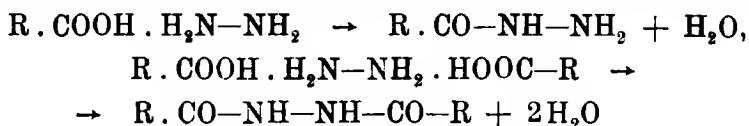


Man gewinnt den Eindruck, als ob der Verlauf der Kuppelungsreaktion sich nicht auf einen der hier kurz berührten möglichen Wege beschränke, daß vielmehr je nach der Natur der reagierenden Substanz bald auf die eine, bald auf die andere Art die Vereinigung zustande komme.

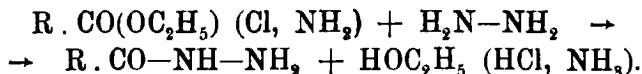
III. Die Säurederivate des Hydrazins.

Die Hydrazide.

Die Acylderivate der Hydrazinreihe werden im Prinzip nach den gleichen Methoden erhalten, wie die Säureamide, also durch Erhitzen der entsprechenden Salze des Hydrazins und seiner Abkömmlinge¹⁾:



oder durch Umsetzung der Säureester, Chloride, Amide²⁾ u. dgl. mit den Basen:



Dabei entsteht in der Regel zuerst das Mono-acylhydrazin, das durch ein weiteres Molekül des Säurederivates in das symmetrische Diacylhydrazin übergeführt wird. Die leichte Einführung des zweiten Acylrestes ist in der Reaktionsfähigkeit der primären NH_2 -Gruppe begründet, die in den primären Hydraziden noch vorhanden ist. Diese Reaktionsfähigkeit äußert sich außerdem in der, wenn auch schwachen Basizität, in der leichten Oxydierbarkeit, in der Kondensierbarkeit mit Aldehyden und Ketonen.

Für den Uebergang der primären Hydrazide in die sekundären

¹⁾ Curtius, J. pr. Chem. **50**, 275 [1894]; **51**, 165, 353 [1895].

²⁾ Diese Umsetzung $\text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CO}}} \xrightarrow{\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2} \text{R}-\overset{\text{NH}-\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CO}}} + \text{NH}_3$ ist eine Verdrängungsreaktion, wie wir sie noch vielfach bei den Acylhydrazinen antreffen werden. Im Prinzip handelt es sich dabei um Gleichgewichte



die nach dem Massenwirkungsgesetz durch Veränderung der Konzentrationen beliebig verschoben werden können. Im vorliegenden Beispiel entzieht sich das flüchtige Ammoniak dem System. Man würde aber im Einschlußrohr ein Gemisch von Hydrazid und Ammoniak wenigstens teilweise auch zu Amid und Hydrazin umsetzen können.

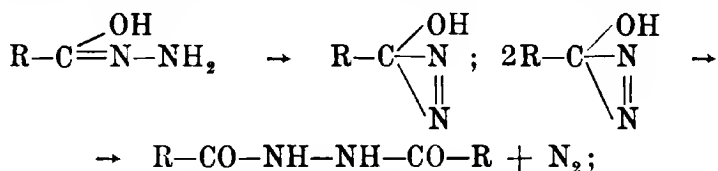
kommen noch zwei weitere Reaktionen in Betracht. So spalten manche beim Erhitzen für sich Hydrazin ab und geben Diacylhydrazine, ebenso wie die einfachen Hydrazone sich unter Abgabe von Hydrazin zu Azinen umsetzen (S. 86):



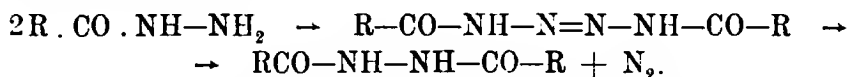
Auch gelinde Oxydationsmittel, wie Jod ¹⁾, führen unter Stickstoffentwicklung zu Diacylhydrazinen:



Diese Reaktion hat ebenfalls ihr Analogon in der Oxydation der Hydrazone zu Aldazinen oder Ketazinen. Man wird dabei vielleicht einen ähnlichen Reaktionsmechanismus wie dort anzunehmen haben:

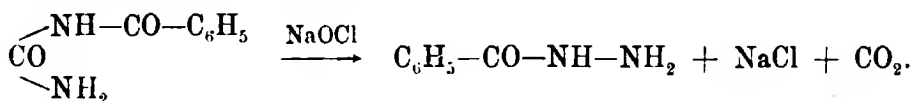


vielleicht entsteht aber auch ein unbeständiges Tetrazen, das in Stickstoff und Diacylhydrazin zerfällt:



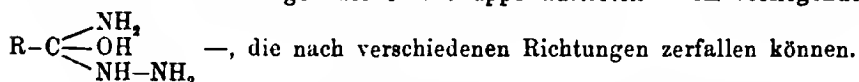
Diese zweite Erklärung ist wohl die wahrscheinlichere.

Aus der Harnstoffreihe kommt man nach der schönen Hydrazinsynthese von Schestakow ebenfalls zu den Acylhydrazinen. So gibt Benzoylharnstoff mit Hypochlorit Benzhydrazid:



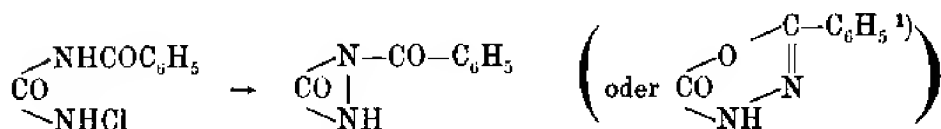
Hierbei gelang ein Einblick in den Verlauf der interessanten Reaktion. Man konnte als erstes Produkt den Benzoylchlorharnstoff festhalten und diesen mit verdünntem Alkali unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in ein cyclisches Hydrazinderivat verwandeln ²⁾:

Der Mechanismus aller dieser Verdrängungsreaktionen ist derart, daß in ihrem Verlauf Additionsverbindungen der C=O-Gruppe auftreten — im vorliegenden Beispiel

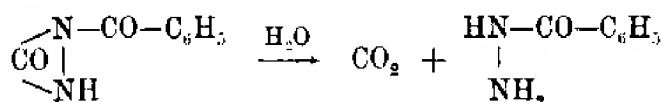


¹⁾ Curtius, Ber. **23**, 3029 [1890]; J. pr. Chem. **50**, 280 [1894].

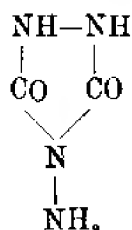
²⁾ Chattaway u. Wünsch, Chem. Soc. **95**, 129 [1909]; Diels u. Wagner, Ber. **45**, 874; Diels u. Okada, ebenda, 2437 [1912]; Ber. **46**, 1870 [1913]; P. Schestakow, Ber. russ. chem. Ges. **40**, 330 [1908]; Ber. **45**, 3273 [1912]; vgl. dazu auch R. Stollé u. Krauch, Ber. **45**, 3307 [1912].



Dessen Ring wird dann weiter gesprengt, und es entsteht neben Kohlendioxyd Benzoylhydrazin:



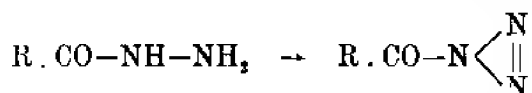
Der interessante Dreiring des Hydraziformaldehyds („Hydrazicarbonyls“) ist auch in seinem Dibenzoylderivat bekannt, was in diesem Zusammenhang erwähnt sei. Amidourazol (siehe S. 207)



erfährt nämlich bei der Benzoylierung in Pyridinlösung eine höchst merkwürdige Zerspaltung des Ringgefüges, bei der jener Körper entsteht²⁾.

Gleich den Säureamiden sind die Hydrazide beständige Verbindungen, die durch Säuren oder Alkalien meist nur langsam in die Komponenten zurückgespalten werden. Vor jener indifferenten Körperklasse haben sie eine bedeutende Reaktionsfähigkeit voraus, die auch hier wieder auf die Eigenart des Hydrazinsystems zurückzuführen ist. Besonders hervortretend ist die Mannigfaltigkeit der Ringschließungen, zu denen das System R-CO-NH-NH- befähigt ist.

Deren wichtigste ist der Uebergang der primären Hydrazide in Azide³⁾. Er erfolgt bei der Einwirkung von salpetriger Säure:



diese Reaktion hat ihr Ebenbild in der Entstehung des Phenylazids aus Phenylhydrazin und ist wegen der weiteren Umsetzungen der Säureazide von großer allgemeiner und präparativer Bedeutung. Die Azide erlauben nämlich auf Grund einer auch von Curtius entdeckten Reaktion den

¹⁾ Nach E. Mohr, Ber. 45, 3311 Anm. [1912].

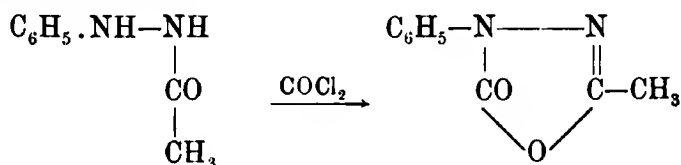
²⁾ Stollé u. Krauch, Ber. 45, 2307 [1912]; 46, 1993 [1913].

³⁾ Curtius, Ber. 23, 3023 [1890].

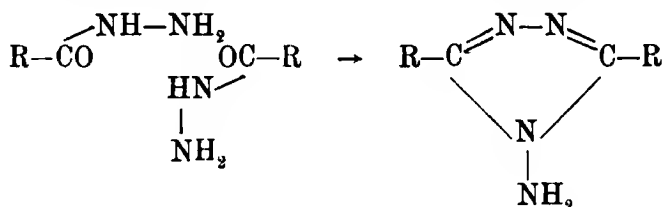
Abbau von Carbonsäuren (über die Hydrazide) zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminen. Der Effekt ist der gleiche wie bei der Hofmannschen Reaktion der Säureamide. In beiden Fällen entsteht, hier unter Abspaltung von HCl aus den Chloramiden, bei den Aziden von Stickstoff, nach der sehr plausiblen Theorie von Stieglitz, der Rest $R.CO-N<$, der über die Ausgleichsphase des Isocyansäureesters¹⁾ $O=C=NR$ in das Gebiet des Amins RNH_2 führt. Dieser sehr glatt und durchsichtig verlaufende Abbau hat in zahlreichen Fällen, so z. B. auch bei Konstitutionsermittlungen in der Morphinreihe, vorzügliche Dienste geleistet.

Unter bestimmten Bedingungen können sich zwei Reste $R.CO-N<$ wieder am Stickstoff paaren. Die spontane Polymerisation zur diacylierten Azoverbindung ist zwar nie beobachtet worden, dagegen hat man bei der Reduktion von Benzazid mit Zinkstaub und Natronlauge neben Stickstoff Dibenzoylhydrazin erhalten²⁾.

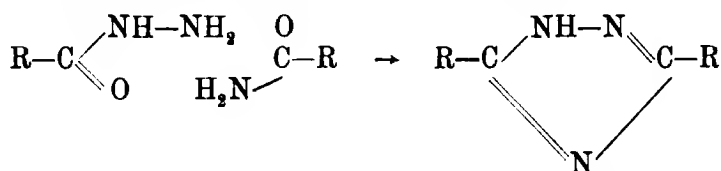
Mit Phosgen reagieren die Säurehydrazide unter Bildung von Biazoxolonen³⁾, z. B.:



Beim trockenen Erhitzen gehen manche Hydrazide unter Abspaltung von Wasser paarweise in das Ringsystem des N-Amido-triazols über⁴⁾:



Mit Säureamiden entstehen in analoger Reaktion Triazole⁵⁾:



¹⁾ Ueber andersartige Veränderungen dieses Restes siehe Curtius, Ber. **45**, 1057 u. f. [1912]; Ber. **46**, 1162 [1913]; J. pr. Chem. **87**, 513 [1913].

²⁾ Curtius, J. pr. Chem. **52**, 219 [1895].

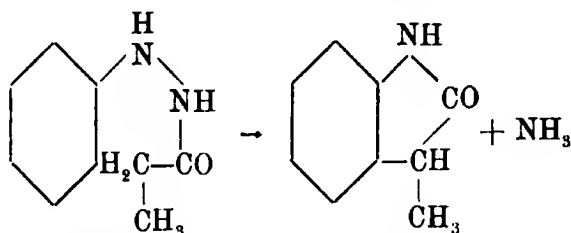
³⁾ Freund u. Kub, Ber. **23**, 2834 [1890]; **24**, 4178 [1891].

⁴⁾ Pellizzari, Atti **8**, I, 330 [1899]; Stollé, J. pr. Chem. **68**, 464; Ruhemann u. Stapelton, Chem. Soc. **1899**, 1131; Silberrad, Chem. Soc. **77**, 1190.

⁵⁾ Pellizzari, Gazz. chim. **24**, II, 225 [1899]; Atti **10**, I, 366.

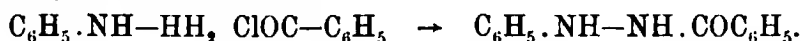
Diese Reaktion ist vielfacher Variationen fähig, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann.

Die Synthese der Indole aus Phenylhydrazonen hat ihr Ebenbild in der Ueberführung der Acylphenylhydrazide in Indolinone ¹⁾, z. B.



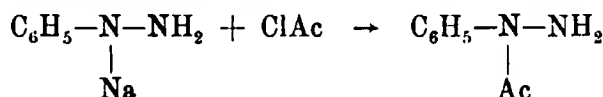
Hier tritt die Reaktion beim Erhitzen mit Kalk ein.

Die Acylierung der aliphatischen Hydrazine ist wenig untersucht, die primären Arylhydrazine lassen den Säurerest in die freie Aminogruppe eintreten, z. B.:

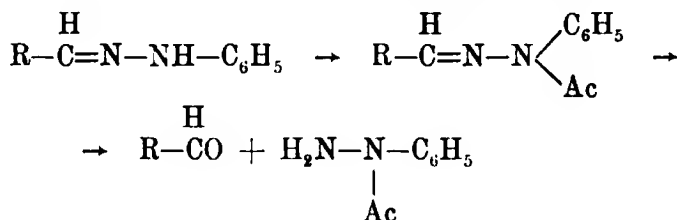


Die Reaktion spielt sich also an dem stärker basischen Stickstoff ab.

Zur Gewinnung der asymmetrischen Mono-hydrazide ist man in der aromatischen Reihe auf die Umsetzung von Natriumphenylhydrazin mit Acylchlorid angewiesen ²⁾:



Man kann auch die Phenylhydrazone in Pyridinlösung direkt acylieren und dann das leicht verseifbare Acylphenylhydrazon mit Säuren zerlegen ³⁾:



Ähnlich wie andere Hydrazinderivate erleiden auch die primären Hydrazide beim längeren Kochen mit Alkalien eine Art von innerer Reduktion ⁴⁾. So geht unter diesen Umständen Benzoylhydrazin (Benzhydrazid) zum großen Teil in Benzalbenzhydrazid über. Es ist anzu-

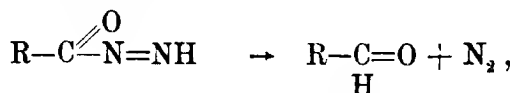
¹⁾ Brunner, M. 17, 479 [1896]; 18, 95 [1897].

²⁾ Michaelis u. Schmidt, Ber. 20, 1713 [1887]; Ann. 252, 310 [1889].

³⁾ Lockemann, Ber. 43, 2223 [1910]; siehe auch Widman, Ber. 26, 816, 945, 2616 [1893]; 27, 1963, 2964 [1894].

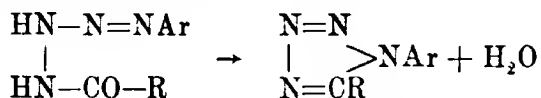
⁴⁾ Curtius u. Melsbach, J. pr. Chem. 81, 501 [1910]; Ber. 33, 2561 [1900].

nehmen, daß dabei ein Molekül Benzaldehyd gebildet wird (wie Benzol aus Phenylhydrazin), vielleicht über eine Dehydroverbindung:

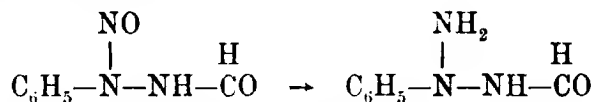


das sich mit einem zweiten Molekül Benzhydrazid zu Benzalbenzhydrazid vereinigt.

Bei der Kuppelung der Säurehydrazide mit Diazobenzol, die am besten in essigsaurer Lösung vor sich geht, tritt der Azorest an die Aminogruppe ¹⁾. (Vgl. dagegen die Konstitution der Phenylazo-arylhydrazine S. 30.) Dies geht daraus hervor, daß die entstehenden Diazohydrazide durch Alkalien leicht in Tetrazole übergeführt werden ²⁾.



Die Säurederivate der substituierten Hydrazine, die von den meisten Basen im allgemeinen bloß zur Charakterisierung dargestellt sind, bieten kein weiteres Interesse. Nur von ihren Nitroso-Abkömmlingen ist zu erwähnen, daß sie in einem Fall bei vorsichtiger Reduktion mit Natriumamalgam Produkte von der Zusammensetzung der entsprechenden Triazane gegeben haben ³⁾:



Man hat diese Triazanabkömmlinge in Form ihrer Benzylidenverbindungen isoliert. Gegenüber den sehr labilen Triazanen, die Thiele (S. 225) beschreibt, zeigen die vorliegenden eine auffallende Beständigkeit, die mit unseren Vorstellungen von den Eigenschaften der gesättigten Drei-Stickstoff-Kette nicht so recht übereinstimmt.

2. Die sekundären symmetrischen Säurehydrazide.

Ihre Beziehungen zu den primären Anfangsgliedern der Reihe sind oben schon besprochen. Da der zweite Säurerest stets an die (basische) NH_2 -Gruppe geht, sind sie mit größter Leichtigkeit präparativ zugänglich. Die Diacylhydrazine zeigen ausgesprochen sauren Charakter, indem sie mit Alkalien ziemlich beständige Salze bilden. Es ist wohl möglich, daß die Salze sich von der Di-Enolform $\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{R}$ ableiten,

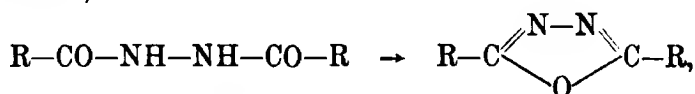


¹⁾ Curtius, Ber. **26**, 1263; v. Pechmann, Ber. **29**, 2168 [1896].

²⁾ Dimroth u. de Montmollin, Ber. **43**, 2904 [1910].

³⁾ Wohl u. Schiff, Ber. **33**, 2759 [1900]; **35**, 1900 [1902].

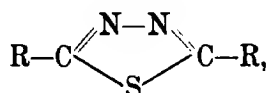
die mit ihrem System konjugierter Doppelbindungen begünstigt sein dürfte. Der Ersatz des Wasserstoffs am Stickstoff ist hier weniger wahrscheinlich, weil sonst auch die gleich konstituierten Säureamide sauren Charakter haben sollten. Die Diacylhydrazine haben in ihrer Neigung zu Ringschlüssen¹⁾ große Aehnlichkeit mit den 1—4-Diketonen. So gehen sie unter der Wirkung von Chlorzink oder Phosphorpen- toxyd in Furodiazole,



mit Chlorzinkammoniak in Triazole,

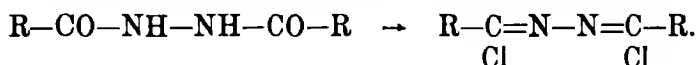


mit Phosphorpentasulfid in Thiodiazole,

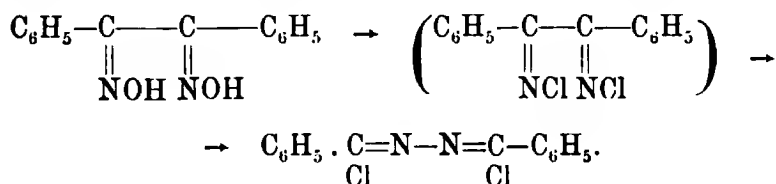


über, Reaktionen, die an die Synthesen des Furans, Pyrrols, Thiophens aus 1—4-Diketonen erinnern.

Durch Phosphorpentachlorid entstehen analog den Imidchloriden aus den Säureamiden hier Hydrazidchloride:



Das erste Chlorid dieser Art wurde in interessanter Reaktion bei einer Untersuchung über die Beckmannsche Umlagerung aus Benzildioxim und Phosphorpentachlorid erhalten²⁾:



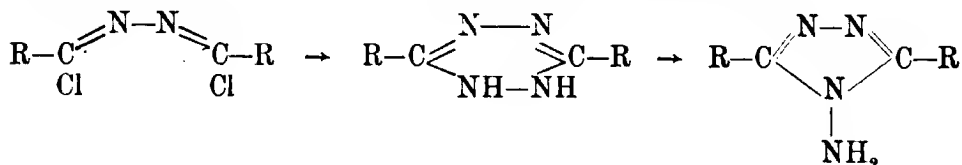
Die Bis-Hydrazidchloride besitzen, wie zu erwarten, große Reaktionsfähigkeit und lassen sich in leicht formulierbarer Weise, noch mannigfaltiger als die Hydrazide selbst, zu Ringschließungen bewegen³⁾. So

¹⁾ R. Stollé, Ber. **82**, 797 [1899]; J. pr. Chem. **68**, 130; **69**, 366, 474; **70**, 408, 423 u. a.

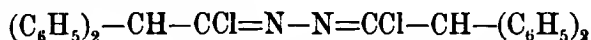
²⁾ Günther, Ann. **252**, 64 [1889].

³⁾ Stollé, J. pr. Chem. **73**, 277 [1906].

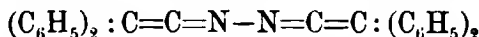
gehen sie durch die entsprechenden Reagentien (H_2O , NH_3 usw.) in die angeführten heterocyclischen Fünfringe über, mit Hydrazinhydrat in Dihydrotetrazine bzw. in die damit isomeren N-Amidotriazole:



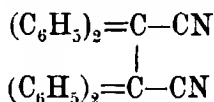
Besonders bemerkenswerte Resultate hat die Untersuchung dieser Hydrazidchloride in der Reihe der Diphenylelessigsäure gegeben. Man konnte erwarten, daß das Chlorid



unter Abspaltung von zwei Molekülen HCl in das Ketazen (Ketenazin)

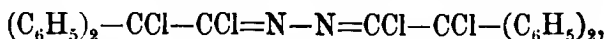


umgewandelt würde. Statt seiner wurde unter Lösung der Stickstoffbindung das isomere Tetraphenylbernsteinsäurenitril:

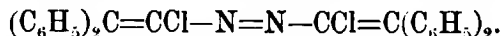


erhalten¹⁾. Die Umlagerung ist vergleichbar dem früher behandelten Uebergang der Tetrazine in die Osazone (S. 118).

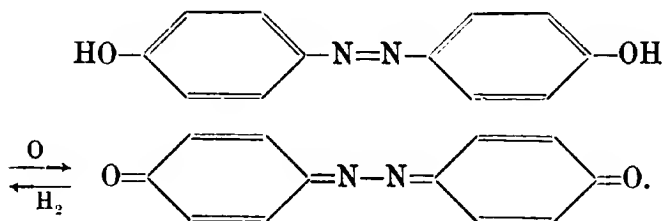
Das auch am α -Kohlenstoff chlorierte Hydrazidchlorid



das durch Herausnahme des Chlors die gleiche Reaktion zulassen sollte, gibt an Metalle, wie Quecksilber, nur die äußeren Chloratome ab. Dabei entsteht unter Verschiebung der Bindungen der Azokörper²⁾



Die Reaktion ist umkehrbar und erinnert lebhaft an die Beziehungen zwischen Azophenol und Chinonazin³⁾:

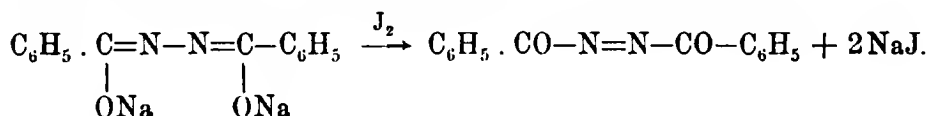


¹⁾ Stollé u. Schmidt, Ber. 45, 3113 [1912].

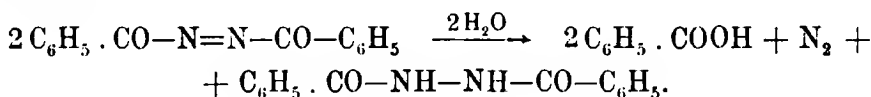
²⁾ Stollé u. Laux, Ber. 44, 1127 [1911]; siehe auch Ber. 45, 3116 [1912].

³⁾ Willstätter u. Benz, Ber. 39, 3482 [1906].

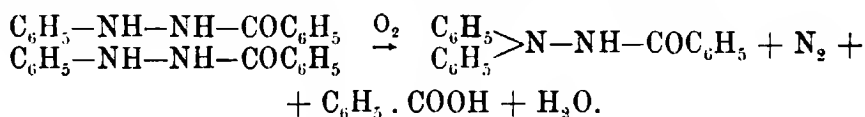
Die einfachen Azoderivate der Acyle (genau genommen der Aldehyde) hat man zuerst durch eine im Prinzip gleichartige Reaktion aus den Alkalisalzen der Diacylhydrazine mit Jod gewonnen¹⁾, z. B.:



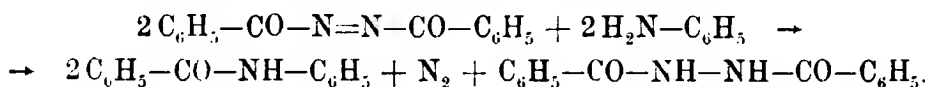
Sie lassen sich aber auch durch direkte Oxydation der Hydrazide erhalten²⁾ und gehen bei der Reduktion wieder in sie zurück. Die Azodiacyle sind lebhaft gefärbte, reaktionsfähige Körper. Am eingehendsten ist, abgesehen von den Azoverbindungen der Harnstoffreihe, die später zur Besprechung kommen, die Benzoylverbindung untersucht. Mit Alkalien entstehen aus ihr Benzoesäure, Stickstoff und Dibenzoylhydrazin:



Das Diimin, das zuerst durch Hydrolyse neben Benzoesäure entstanden zu denken ist, reduziert also ein zweites Molekül des Azokörpers, wobei es zu Stickstoff wird (vgl. dazu S. 4). Beim Kochen mit Wasser wird teilweise Tribenzoylhydrazin gebildet. Der Mechanismus seiner Entstehung ist nicht verständlich. Die Reaktion hat Ähnlichkeit mit dem merkwürdigen Verlauf der Oxydation des Benzoyl- (und Acetyl-) phenylhydrazins durch Kupferacetat³⁾. Dabei entsteht bis zu 80 % der möglichen Menge Benzoyl-diphenylhydrazin. Wie oben eine Benzoylgruppe, so begibt sich hier ein zweites Phenyl an den bei der Oxydation zweifellos zuerst entstehenden Azokörper:



Anilin nimmt aus Azodibenzoyl auch die beiden Benzoylgruppen weg; es entsteht Benzanilid, und das freigelegte Diimin reduziert ein zweites Molekül der Azoverbindung zu Dibenzhydrazid⁴⁾:



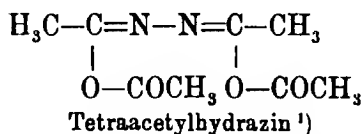
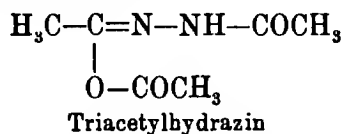
¹⁾ Stollé u. Benrath, Ber. **33**, 1770 [1900]; J. pr. Chem. **70**, 263 [1904].

²⁾ E. Mohr, ebenda S. 290.

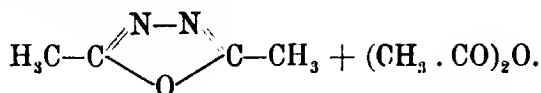
³⁾ Tafel, Ber. **25**, 413 [1892].

⁴⁾ Stollé, Ber. **45**, 2680 [1912].

Höher acylierte Hydrazine sind bisher nur in spärlicher Anzahl bekannt geworden, und es ist zweifelhaft, ob die durch energische Einwirkung von Acylanhydriden bei höherer Temperatur entstehenden Tri- und Tetraacylhydrazine alle Säurereste am Stickstoff tragen. Für ihre Enolstruktur, z. B.



kann vielleicht die Beobachtung geltend gemacht werden, daß die beiden angeführten Verbindungen beim Erhitzen in Essigsäure bzw. Essigsäureanhydrid und Dimethylfurodiazol zerfallen²⁾:



Die durchgreifende Benzoylierung des Hydrazins ist mit Benzoylchlorid und Pyridin erreicht worden³⁾.

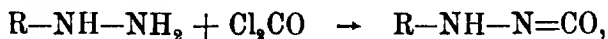
Von asymmetrischen Diacylhydrazinen ist nur Diacetylhydrazin beschrieben⁴⁾. Man hat es aus dem Additionsprodukt von Sublimat an Hydrazin auf folgendem Weg erhalten. Durch Erwärmen mit Wasser entsteht das komplexe Salz $(\text{ClHg})_2=\text{N}-\text{NH}_2$, das mit Essigsäure die diacetylierte Quecksilberverbindung $\text{HgN}-\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{COCH}_3 \\ \searrow \text{COCH}_3 \end{array}$ liefert. Sie spaltet mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber ab und gibt so Diacetylhydrazin. Indess ist die asymmetrische Struktur der Verbindung nicht näher festgestellt.

Zu den Säurehydraziden gehören auch die aus primären Hydrazinen durch Einwirkung von Thionylchlorid oder schon von Schwefeldioxyd entstehenden Thionylhydrazine⁵⁾:



Sie werden, wenn auch nicht so leicht wie die ähnlich gebauten Cyansäureester, in die Komponenten verseift. Die Selbstzersetzung des Thionylphenylhydrazins verläuft ziemlich kompliziert nach der Gleichung $4\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}-\text{N}=\text{SO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 4\text{N}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$.

Die entsprechenden Derivate des Kohlendioxyds, die Stickstoffhomologen der Isocyansäureester, deren Bildung man aus Hydrazin und Phosgen erwarten könnte,



¹⁾ Cuneo, Chem. Zentralbl. 1898, I, 39; Stollé, Ber. 32, 796 [1899].

²⁾ Stollé, J. pr. Chem. 69, 147 [1904].

³⁾ Freundler, Bull. soc. chim. 31, 616 [1904].

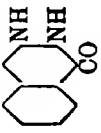
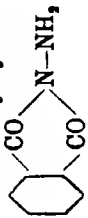
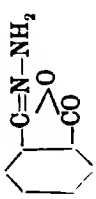
⁴⁾ K. A. Hofmann u. Marburg, Ann. 305, 218 [1899].

⁵⁾ Michaelis u. Rühl, Ann. 270, 114 [1892]; Michaelis, Ber. 26, 310 [1893].

Tabelle XVII.
Primäre Säurehydrazide.

Verbindung	Bildung	Schmelzpunkt	Literaturangaben
Formhydrazid $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{OC}-\text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$	Aus Ameisensäureester und Hydrazinhydrat bei längerem Kochen	54°	Pollizzari, Gazz. 24, II, 225
Acethydrazid $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	Aus Essigester und Hydrazinhydrat	67°	Curtius u. Hofmann, J. pr. Chem. 58, 524 [1896]
Benzhydrazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	Analog	112,5°	Curtius u. Struve, J. pr. Chem. 50, 297 [1894]
Oxalbishydrazid $\text{H}_2\text{N}-\text{HN}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	1 Mol Oxalester + 2 Mol Hydrazinhydrat in der Kälte	235° u. Z.	Schöfer u. Schwan, J. pr. Chem. 51, 194 [1895]
Malonylhydrazid $\text{H}_2\text{NHN}-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	Bei längerem Erhitzen von 1 Mol Malonester mit 2 Mol Hydrazinhydrat	154° u. Z.	Dieselben, a. a. O. S. 187; Ruhemann, Ber. 27, 660 [1894]
Symmetrisches Benzoylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Aus Phenylhydrazin und Benzoylchlorid, gibt mit Schwefel Benzthiazol (Ber. 35, 1946)	168°	E. Fischer, Ann. 190, 126 [1877]
Benzoylazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	Durch Oxidation des Hydrazins mit HgO oder N_2O_5 ; gibt mit HCl Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin (Hantzsch, Ber. 30, 319; vgl. S. 148)	Rote Prismen vom Schmp. 30°	Ebenda; Ponzio u. Charrier, Gazz. 39, I, 596 [1909]
Asymmetrisches Benzoylphenylhydrazin $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} > \text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$	Durch Benzoylierung von Natriumphenylhydrazin	Schmp. 70°, Verschiedene Salze beschrieben	Michaëlis, Ber. 20, 45, 1713 [1887]

Tabelle XVIII.
Sekundäre Säurehydrazide.

Name und Formel	Darstellung	Beschreibung	Literaturangaben
<p>Diformylhydrazin HCO-NH-NH-CO-H</p> <p>Diäcetylhydrazin $\text{CH}_3\text{CO-NH-NH-COCH}_3$</p> <p>Dibenzoylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-NH-NH-COC}_6\text{H}_5$</p> <p>Azodibenzoyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-N=N-CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$</p> <p>Maleinsäurehydrazid, 2 Isomere, wie bei der Phthalsäure</p> <p>o-Phthalsäurehydrazid</p> 	<p>Aus Hydrazinsulfat und Natriumformiat bei 100°; durch Oxydation von Formhydrazid mit Jod</p> <p>Aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid</p> <p>Beim Erhitzen von Benzhydrazid auf 180°; aus Hydrazin u. Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali</p> <p>Durch Oxydation des Hydrazids</p> <p>aus Maleinsäureanhydrid und Hydrazinhydrat</p> <p>Aus Hydrazinhydrat und Phthalsäureanhydrid</p> <p>Aus Phthalimid und Hydrazinhydrat</p>	<p>Schmp. 159—160°</p> <p>Schmp. 140°</p> <p>Schmp. 238°</p> <p>Orangegelbe Nadeln, Schmp. 117—118°</p> <p>Schmp. > 250° und 111°</p> <p>Schmp. > 270°; K-Ba-Ag-Salz</p> <p>250—251° (gibt eine Benzylidenverbindung)</p>	<p>Schöffer u. Schwan, J. pr. Chem. 51, 182 [1895]; Pellizzari, Atti [5], 8, I, 380</p> <p>Stollé, Ber. 32, 796; Pellizzari, a. a. O.</p> <p>Curtius, Ber. 23, 3029 [1890]; Pellizzari, Atti, 8, I, 327</p> <p>Stollé u. Benrath, Ber. 33, 1770 [1900]</p> <p>Curtius u. Försterling, J. pr. Chem. 51, 391, 389 [1895]</p> <p>Curtius u. Försterling, J. pr. Chem. 51, 376, 385 [1895]</p> <p>v. Rothenburg, Ber. 27, 691 [1894]</p>
<p>is. o-Phthalylhydrazid</p>  <p>oder</p> 			

sind bisher nicht bekannt geworden; sie sind isomer mit den Derivaten des Hydraziformaldehyds $\text{RN}-\text{NH}$ und es ist wohl möglich, daß



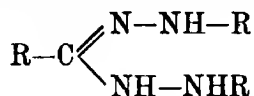
überhaupt nur dieses System, von dem man Vertreter kennt (S. 182), existenzfähig ist. So wird auch für das Thionylphenylhydrazin die Struktur $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{NH}$ vorgeschlagen ¹⁾.



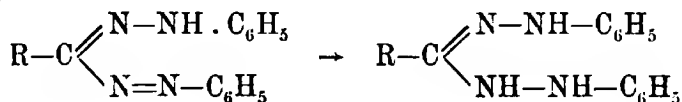
Ueber die Reaktion der Hydrazine mit den Chloriden des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums vgl. Michaelis und Oster, Lieb. Ann. 270, 123 [1892]. (Tabelle XVII u. XVIII siehe S. 190 u. 191.)

3. Die Hydrazidine.

Ersetzt man in den Amidinen die Imino- oder Amidogruppe durch einen Hydrazinrest, so gelangt man zu den in der Ueberschrift genannten Verbindungen. Die Bezeichnung umfaßt außerdem auch jene Basen, die doppelt durch Hydrazingruppen substituiert sind:

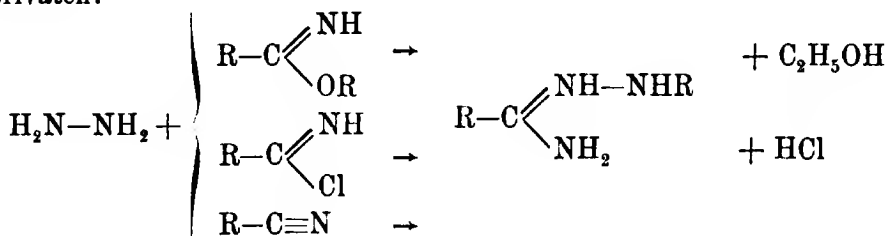


Derartige Verbindungen entstehen im bekanntesten Fall durch vorsichtige Reduktion der Formazylkörper, mit denen sie durch die nahe Beziehung



verknüpft sind.

Die eigentlichen Hydrazidine bilden sich in durchsichtiger Reaktion aus Imidoäthern ²⁾, Imidchloriden, Nitrilen mit Hydrazin und seinen Derivaten:

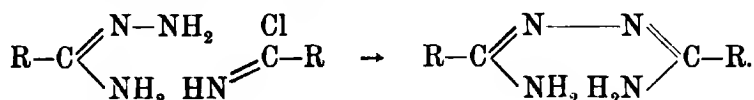


Dabei ist zu bemerken, daß die Reaktion häufig, namentlich beim Hydrazin selbst, nicht bei den einfachen Hydrazidinen stehen bleibt, daß vielmehr ein zweites Molekül der reagierenden Verbindung mit dem

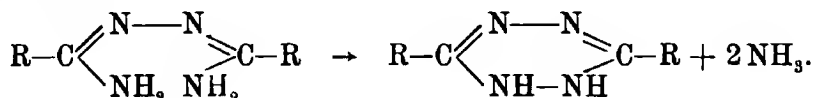
¹⁾ Stollé u. Krauch, Ber. 45, 3309 [1912].

²⁾ Pinner, Ber. 26, 2126 [1893]; 27, 984, 3273 [1894].

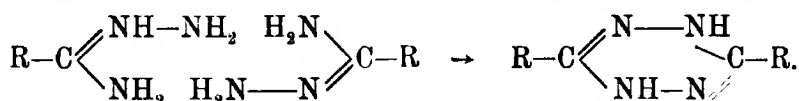
gebildeten primären Hydrazidin in weitere Reaktion tritt. Es entstehen so die den Diacylhydrazinen entsprechenden sekundären Hydrazidine, z. B.:



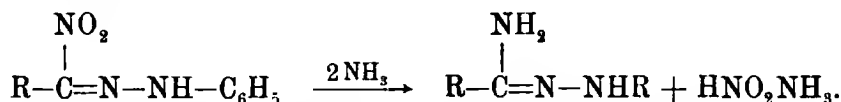
Als dritte Reaktion schließt sich den beiden angeführten dann meist die Cyclisierung zu einem Tetrazinderivat an¹⁾. Sie kann dadurch erfolgen, daß das zuletzt erwähnte sekundäre Hydrazidin weiter mit Hydrazin sich umsetzt:



Die gleiche Reaktion kann durch Vereinigung zweier Moleküle des primären Hydrazidins, ebenfalls unter Ammoniakabspaltung, vor sich gehen:



Die Hydrazidine sind auch durch Umsetzung der Nitroaldehydrazone mit Ammoniak zugänglich²⁾:



Formal ist bei Hydrazidinen, die am Stickstoff substituiert sind, eine Isomerie nach den beiden Formeln



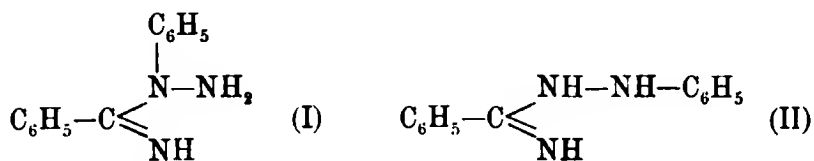
denkbar, und v. Pechmann³⁾ glaubte sie auch entdeckt zu haben in zwei verschiedenartigen Körpern, die aus der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzanilidchlorid hervorgingen. Diese lange in jenem Sinn anerkannte Isomerie ist neuerdings annulliert worden, indem sich nachweisen ließ⁴⁾, daß die beiden Reaktionsprodukte sich durch verschiedene Bindung am Kohlenstoff unterscheiden. Die höher schmelzende β -Form hat die normale Konstitution (II), während das Isomere mit der Iminogruppe am Kohlenstoff gebunden ist (I):

¹⁾ Curtius, J. pr. Chem. **52**, 272 [1895].

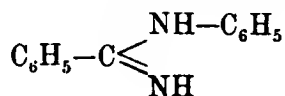
²⁾ Ponzio, Gazz. **40**, I, 312 [1910].

³⁾ Ber. **28**, 2362 [1893].

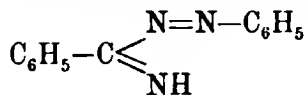
⁴⁾ Busch u. Ruppenthal, Ber. **43**, 3001 [1910]; Wheeler u. Johnson, Am. Chem. Journ. **31**, 577 [1904]; Ber. **44**, 151 [1911].



Das α -Hydrazidin gibt mit salpetriger Säure Phenyl-benzamidin:

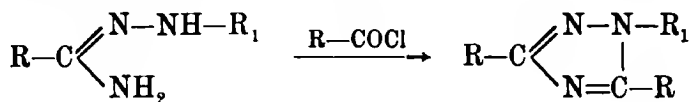


unter Abspaltung der primären Amidogruppe vom Stickstoff (als N_2O ; vgl. S. 17). Das andere läßt sich zum Phenylazokörper oxydieren:

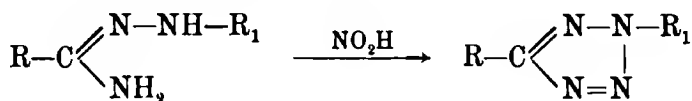


Die Hydrazidine sind ausnahmslos ziemlich starke Basen, die sich, auch wenn sie sich vom Phenylhydrazin ableiten, schon in verdünnten Mineralsäuren lösen. Durch die Gruppierung von Stickstoff und Kohlenstoff $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{N} \\ \searrow \text{N} \end{array}$ sind die primären disponiert zu leicht erfolgenden Ringsynthesen, die durch Zwischenschaltung eines fünften Atoms (C oder N) zustande kommen.

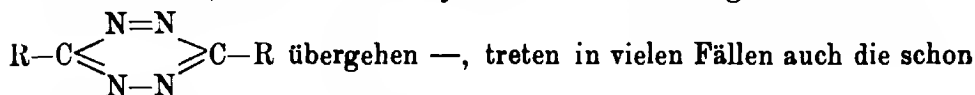
So entstehen bei der Acylierung direkt Triazole:



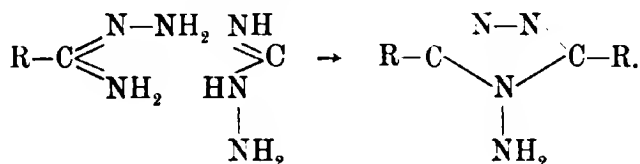
Salpetrige Säure erzeugt Tetrazole:



Außer den schon erwähnten Dihydotetrazinen, die durch Ringschluß aus Hydrazidinen entstehen können — ihre Konstitution ist dadurch bestimmt, daß sie durch Oxydation in die lebhaft gefärbten Tetrazine

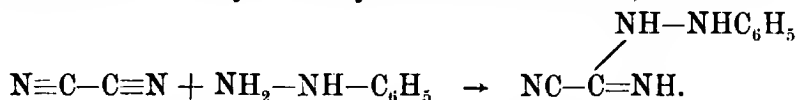


berührten isomeren N-Amidotriazole auf:

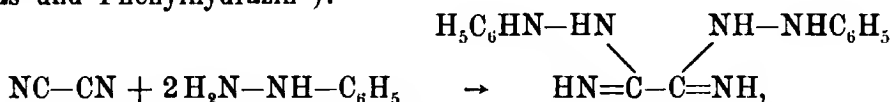


Es können also ganz allgemein, wie bei dem durch Busch aufgeklärten Fall, die beiden Stickstoffatome die neue Bindung übernehmen. Die N-Amidotriazole spalten mit salpetriger Säure wie alle N-Amidoverbindungen Stickoxydul ($\frac{\text{N}_2\text{O}}{2}$) ab und gehen in die Triazole über¹⁾.

Zu den Hydraziden gehört auch das später zu behandelnde Amidoguanidin $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, ferner das Einwirkungsprodukt von Dicyan auf Phenylhydrazin, das sog. Dicyanphenylhydrazin, dem die Konstitution des Cyanformhydrazidins zukommt²⁾:



Auch das zweiseitige Hydrazidin des Cyans, das „Cyanphenylhydrazin“, ist bekannt. Es entsteht neben dem genannten aus Cyangas und Phenylhydrazin³⁾:



merkwürdigerweise auch als Nebenprodukt bei der Reaktion zwischen Blausäure und Phenylhydrazin ⁴⁾). Dabei wird durch den notwendigerweise abzusplittenden Wasserstoff wie in vielen Fällen ein weiteres Molekül Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reduziert.

(Tabelle XIX siehe S. 196.)

4. Die Formazylverbindungen.

Unter dieser Bezeichnung wird eine Gruppe von Substanzen zusammengefaßt, denen der etwas komplizierte Rest $-\text{C} \begin{cases} \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

gemeinsam ist; er hat den Namen Formazyl erhalten. Die Berechtigung, für einen solchen, scheinbar selten vorkommenden Komplex einen eigenen Namen zu schaffen, ergab sich daraus, daß seine Derivate in zahlreichen Fällen bei der Kuppelungsreaktion der aliphatischen Keto-Enole, der Nitroverbindungen und der Phenylhydrazone auftraten und in all diesen Systemen die stabilen Endprodukte der Reaktionen darstellen. Die

¹⁾ Näheres über ihre Konstitution siehe bei Bülow, Ber. **39**, 2618, 3776 [1906].

²⁾ E. Fischer, Ann. 190, 138 [1877].

³⁾ Senf, J. pr. Chem. **35**, 531; Bladin, Ber. **18**, 1544 [1885]; **19**, 2598 [1886]; **21**, 3063 [1888]; **22**, 796 [1889]; **23**, 1812, 3785 [1890]; **25**, 741, 1411 [1892]; Andreocci, Ber. **22**, Ref. 737 [1889]; **24**, Ref. 204 [1891]; **25**, Ref. 225 [1892]; Bamberger u. de Gruyter, Ber. **26**, 2385 [1893].

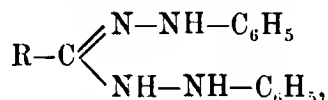
*) E. Fischer u. Müller, Ber. **27**, 185 [1894].

Tabelle XIX.

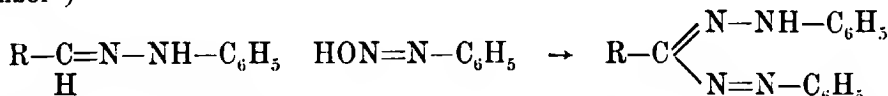
Name	Darstellung	Charakterisierung	Salze	Literaturangaben
Benzhydrazidin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	Aus Benzimidazoläther und Hydrazinhydrat	Unterschiedliches Öl	Chlorhydrat, Pikrat (Schmp. 103°) mit salpetriger Säure Benzoyltetrazolsäure	Pinner, Ann. 297, 242 [1897]
Acetphenylhydrazidin $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	Aus Acetimidazoläther und Phenylhydrazin	Chlorhydrat + H ₂ O, Schmp. 140°	Gibt mit Hydroxylamin Phenylazonacetaldoxim	Derselbe, Ber. 17, 2003 [1884]
Formodiphenylhydrazidin $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Diphenylformamidin und Phenylhydrazin	Schmp. 90—91°	Sehr oxydabel	Zwingenberger und Walther, J. pr. Chem. 57, 223 [1898]
Cyanformophenylhydrazidin (Dicyanophenylhydrazin) $\text{NC} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Cyan und Phenylhydrazin 1 : 1 Mol, durch Reduktion von Diazobenzolcyanidecyanwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CN}$	Schmp. 165° u. Z.	Gibt mit Phenylhydrazin das folgende Cyanphenylhydrazin	K. Fischer, Ann. 190, 140 [1877]; Hantzsch u. Schultze, Ber. 28, 2082 [1895]
Oxal-bis-hydrazidin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{HN} \\ \text{HN} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{NH}_2$	Aus Cyan und Hydrazinhydrat	Farblose Prismen vom Schmp. > 230°	Mit salpetriger Säure entsteht Histetrazol	Angeli, Gazz. 23, II, 103 [1893]; Curtius, J. pr. Chem. 50, 253 [1894]
Oxal-bis-phenylhydrazidin (α-Cyanophenylhydrazin) $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{HN} \\ \text{HN} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$	Ebenso (1 : 2 Mol); aus Diformazol mit Schwefelammonium	Schmp. 225—226°	Leichter Uebergang in Triazolderivate	Senf, J. pr. Chem. 35, 531 [1887]; Bamberger und de Gruyter, Ber. 26, 2896 [1893]

Die einfachen Hydrazidine, wie Formhydrazidin $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, sind nicht bekannt.

Formazylderivate bilden ihrer Konstitution nach eine Unterabteilung der Hydrazidine; sie sind die Azo-Oxydationsprodukte der Hydrazidine

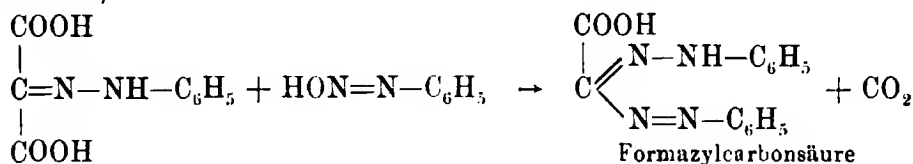


enthalten also die Phenylhydrazon- und die Phenylazogruppe nebeneinander. Ihre übersichtlichste Synthese aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol ¹⁾

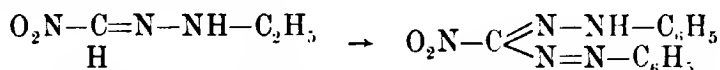


bringt ihre Konstitution als Phenylazo-hydrazone deutlich zum Ausdruck.

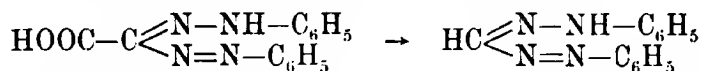
Allgemein entstehen die Formazylkörper aus den früher behandelten und als Phenylhydrazone formulierten Kuppelungsprodukten der β -Ketoester und der Nitroparaffine mit Diazobenzol, und aus diesen Körpern selbst, wenn man zwei Moleküle Diazobenzol zur Einwirkung bringt. Dabei wird eine Acylgruppe verdrängt, deren Stelle der Phenylazorest einnimmt, z. B. bei der Malonsäure:



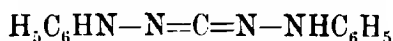
Beim Nitroformaldehydphenylhydrazon kann das übrigbleibende Wasserstoffatom wie bei anderen Phenylhydrazonen direkt ersetzt werden; es entsteht Nitroformazyl:



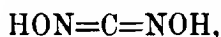
Die einfachste Verbindung, der Formazylwasserstoff, läßt sich aus der Carbonsäure beim Schmelzen erhalten:



Man könnte ihn für das Phenylhydrazon des Kohlendioxyds



ansetzen, aber dagegen spricht die intensive Färbung und die Erfahrung, daß der Kohlenstoff eine ausgesprochene Abneigung zeigt, zwei zweiwertige Gruppen in Zwillingsdoppelbindung festzuhalten. So existiert auch die entsprechende Isonitrosoverbindung nicht in der Form

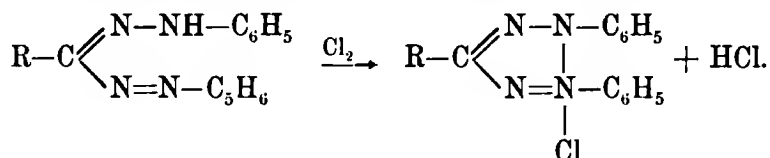


¹⁾ v. Pechmann, Ber. 25, 3175; Bamberger u. Wheelwright, ebenda 3201; W. Wislicenus, ebenda S. 3456.

Der entstehende Körper ist ein Derivat des Phentriazins¹⁾. Seine Bildung hat Aehnlichkeit mit dem Uebergang der Osazone in Oso-triazole (S. 128).

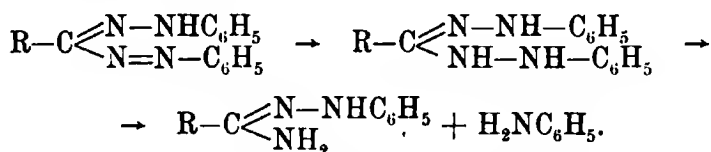
Daneben entsteht in merkwürdiger Reaktion bei der Spaltung der Formazylcarbonsäure Phenazin¹⁾.

Durch saure Oxydationsmittel werden die Formazylverbindungen allgemein in die Salze von Tetrazoliumbasen verwandelt²⁾; der Ringschluß erfolgt hier zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen:

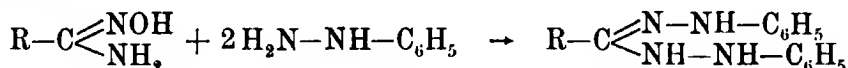


Die Tetrazolium-basen oder -salze können wieder zu den Formazylverbindungen reduziert werden.

Vorsichtige Reduktion führt die Formazyle in einfache Hydrazidine über. Hierbei wird die leicht reduzierbare Azogruppe zuerst hydriert und dann am Stickstoff gespalten³⁾:



Die Dihydroformazyle (siehe die mittlere Formel) sind nur in einzelnen Fällen isoliert. Sie scheinen außerordentlich oxydabel zu sein, da man beim Versuch, sie aus Amidoxim und Phenylhydrazin zu synthetisieren:



statt ihrer die entsprechenden Formazyle angetroffen hat⁴⁾ (bei dieser Reaktion wird allerdings das leicht reduzierbare Phenylhydrazin dehydrierend gewirkt haben). Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ameisensäureester führt direkt zum Formazylwasserstoff⁵⁾. Dagegen hat die Umsetzung der salzsauren Iminoäther mit Phenylhydrazin die Dihydroformazyle wenigstens in Gestalt ihrer existenzfähigen Salze:

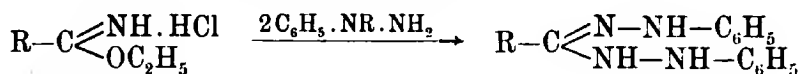
¹⁾ Bamberger u. Wheelright, J. pr. Chem. **65**, 133, 136 [1902].

²⁾ v. Pechmann u. Runge, Ber. **27**, 2920 [1894]; v. Pechmann u. Wedekind, Ber. **28**, 1692 [1895]; Wedekind, Ber. **29**, 1854 [1896].

³⁾ Bamberger u. de Gruyter, Ber. **26**, 2385 [1893].

⁴⁾ Bamberger, Ber. **27**, 161 [1894].

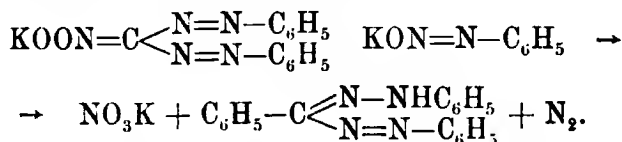
⁵⁾ v. Pechmann, Ber. **25**, 3179 [1892].



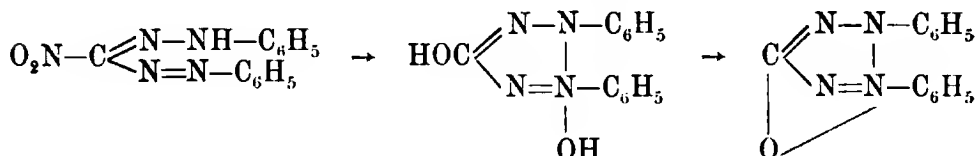
darzustellen erlaubt¹⁾.

Nitroformazyl, dessen Bildungsweise schon erwähnt wurde, ist eine starke Säure, deren tieffarbige Salze sich sicherlich von der aci-Nitro-Form $\text{HOON}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ableiten.

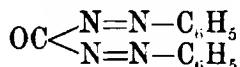
Mit alkalischer Diazolösung vermag es weiter zu reagieren. Es entsteht aber nicht, wie man nach den besprochenen analogen Reaktionen erwarten sollte, neben Nitrat Phenylazoformazyl, sondern die Diazogruppe verliert ihren Stickstoff und gibt ihren Benzolrest an das Kohlenstoffatom²⁾. Es entsteht Formazylbenzol³⁾:



Beim Erhitzen mit Eisessig wird die Nitrogruppe ebenfalls abgespalten und zwar in Form von salpetriger Säure. Sie oxydiert die Formazylgruppe, wie oben, zum Tetrazolium, und man erhält als Reaktionsprodukt das Betain des Oxytetrazoliumhydroxyds⁴⁾:

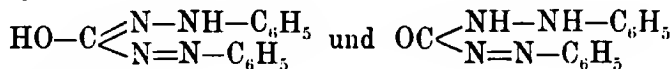


Dieselbe Verbindung hat Cazeneuve durch Oxydation von Diphenylcarbazon gewonnen und als Diphenylcarbodiazon:



beschrieben⁵⁾.

Ueber die Beziehungen zwischen Oxy-formazyl und „Diphenylcarbazon“:



siehe bei diesem (S. 211).

¹⁾ H. Voswinckel, Ber. **36**, 2483 [1903].

²⁾ Bamberger, Ber. **27**, 155 [1894]; Ber. **33**, 2045 [1900].

³⁾ Auf Grund der gleichartigen Reaktion bildet sich bei der Kuppelung des Nitromethans auch Phenylnitromethan, Ber. **33**, 2044 [1900].

⁴⁾ Bamberger, Ber. **44**, 3743 [1911].

⁵⁾ Bull. [3] **25**, 375, 450 [1901].

Tabelle XX.

Verbindungen	Bildungsweise	Schmelzpunkt	Kristallform und Farbe	Literaturangaben
Formazylwasserstoff $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus der Carbonsäure beim Erhitzen; aus der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali	119—120°	Ponceaurote Nadeln mit blauem Schimmer	Bamberger, Ber. 25, 3204 [1892]
Formazylcarbonsäuremethylester $\text{H}_3\text{COOC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Natriummalonester und Diazobenzol	134—135°	Verfilzte rote Nadeln mit stahlblauem Reflex	v. Pechmann, Ber. 25, 3184 [1892]
Formazylmethylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Aceton, Acetessigester oder Brenztraubenaldehydphenylhydrazon mit Diazobenzol	134—135°	Rubinrote Prismen	Bamberger, Ber. 24, 2794, 3262 [1891]; 25, 3210, 3539, 3544 [1891]
Formazylcarbonsäure $\text{HOOC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Durch Verseifung des Esters	162—163°	Mennigrote Nadelchen	Derselbe, ebenda S. 3185
Formazylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Benzalphenylhydrazon und Diazobenzol	167—168°	Dunkelrote Nadelchen mit Metallglanz	W. Wislicenus, Ber. 25, 3457 [1892]
Formazylazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	z. B. aus Malonsäure oder Acetessigester und 3 Mol Diazobenzol	162—163°	Dunkelrote, bronzeglänzende Blättchen	v. Pechmann, Ber. 25, 3189 [1892]
Nitroformazyl $\text{O}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Nitromethan und 2 Mol Diazobenzol	161°	Rote Nadeln	Bamberger u. Müller, Ber. 27, 157 [1894]
Diformazyl $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{N} \cdot \text{NiCl} \cdot \text{H}_2$	Aus Lävulin säure und Diazobenzol	226°	Braungrüne Blättchen	Bamberger u. Kuhlmann, Ber. 26, 2979 [1893]
Diphenyltetrazoliumchlorid $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Durch Oxydation von Formazyl, wasserstoff mit Amylnitrit und Salzsäure	268° u. Z.	Farblose Nadeln	v. Pechmann u. Runge, Ber. 27, 2927 [1894]
O-Oxydiphenyltetrazoliumbetrain $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Aus Nitroformazyl und kochendem Eisessig	178°	Farblose Nadeln	Bamberger, Ber. 44, 3748 [1911]

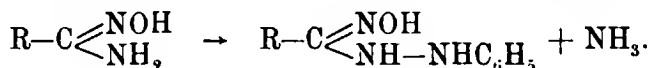
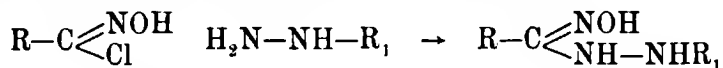
5. Die Hydrazidoxime.

Wie der Name ausdrückt, sind die Vertreter dieser Gruppe Stickstoffhomologe der Amidoxime von der Konstitution: $R-C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH-NH-R}_1 \end{smallmatrix}$.

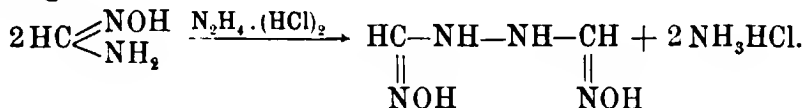
Wir sind hierher gehörenden Derivaten des Phenylhydrazins schon begegnet in den Reduktionsprodukten der Nitroaldehydphenylhydrazone (S. 142):



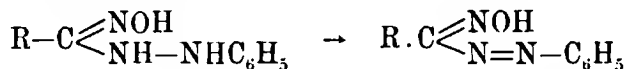
Man gewinnt die Hydrazidoxime allgemein aus Hydroxamsäurechloriden¹⁾ oder Amidoximen²⁾ und Hydrazinen:



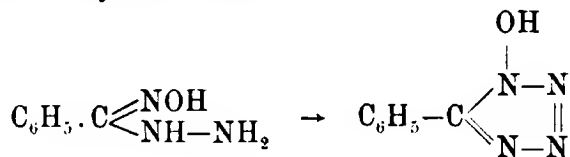
Die zweite Reaktion ist allerdings nur in der Formylreihe studiert, hat aber sicherlich allgemeine Gültigkeit. Von sekundären Hydrazidoximen ist nur die Stammsubstanz, das Hydrazoformoxim, beschrieben. Es bildet sich aus Formamidoxim und Hydrazinchlorhydrat nach der Gleichung:



Durch vorsichtige Oxydation wird es über das nicht isolierbare Aziformoxim in Methylazaurolsäure (S. 153) übergeführt, und in gleicher Weise geben die anfangs erwähnten Phenylhydrazidoxime die zugehörigen stabilen Azokörper:



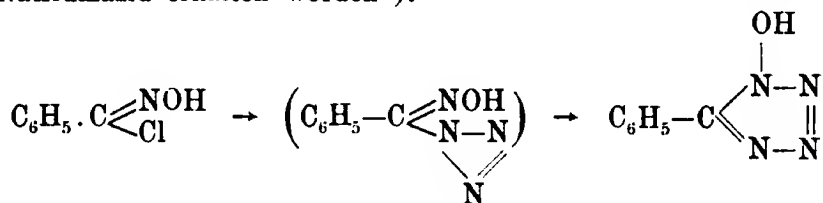
Dagegen zeigen die primären Hydrazidoxime ein charakteristisches Verhalten gegen salpetrige Säure. Wie die Hydrazidine in Tetrazole, so gehen sie in N-Oxytetrazole über, z. B.:



¹⁾ Wieland, Ber. **42**, 4199 [1909].

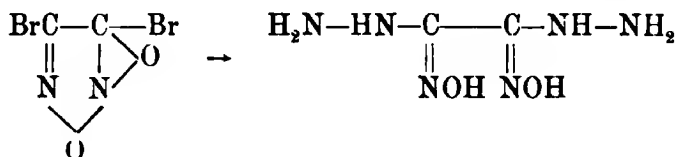
²⁾ Wieland u. Heß, Ber. **42**, 4182 [1909].

Die gleiche Verbindung ist auch aus Benzhydroxamsäurechlorid mit Natriumazid erhalten worden¹⁾:

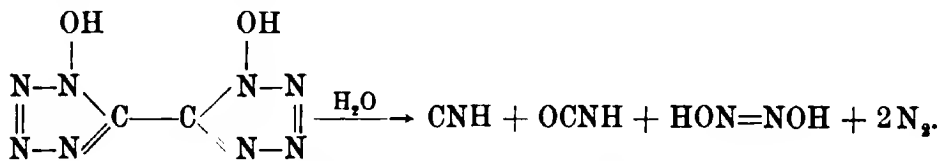


Ueber den Mechanismus dieser Reaktion siehe S. 225.

Schließlich führt die Einwirkung von Hydrazin, das dabei gleichzeitig reduzierend wirkt, auf das Reaktionsprodukt von Brom auf Knallquecksilber, auf Dibromfuroxan, zum Hydrazidoxim der Oxalsäure:



Das daraus mit salpetriger Säure hervorgehende Bis-oxytetrazyl zeigt mit Alkalien einen bemerkenswerten Zerfall in Blausäure, Cyansäure, untersalpetrige Säure und Stickstoff:



(Tabelle XXI siehe S. 204.)

6. Die Hydrazinderivate der Kohlensäure.

Die Arbeiten über die Hydrazine, die sich im weitesten Sinn von der Kohlensäure ableiten, sind so zahlreich, daß sie in einem besonderen Abschnitt behandelt werden sollen. Diese Gliederung rechtfertigt sich namentlich auch durch die chemische Besonderheit, die diese Klasse von Hydraziden auszeichnet. Man findet hier eine sonst kaum wiederkehrende Neigung zur Bildung heterocyclischer Ringsysteme und eine Vielgestaltigkeit der Reaktionsweise, wie sie in wenig anderen Gruppen anzutreffen ist. Das umfangreiche Gebiet wird in folgenden Unterabteilungen behandelt:

- a) Derivate des Harnstoffs;
- b) Derivate des Thioharnstoffs;
- c) Derivate des Guanidins.

¹⁾ Forster, Chem. Soc. 95, 184 [1909].

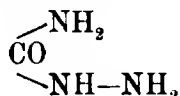
Tabelle XXI.

Verbindung	Bildung	Eigenschaften	Literaturangaben
Oxaldehydhydrazidoxim $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{HN} \diagup \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \text{HON}=\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$	Aus Dibromfuroxan u. Hydrazinhydrat	Als Hydrazinsalz vom Schmp. 108° isoliert	Wieland, Ber. 42, 4204 [1909]
Benzhydrazidoxim $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \leq \text{NOH} \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$	Aus Benzhydroxamsäurechlorid und Hydrazinhydrat	Weisse Nadeln vom Schmp. 110°, löslich in wäßrigen Säuren und Alkalien	Ebenda S. 4202
Formophenylhydrazidoxim $\begin{array}{c} \text{HC} \leq \text{NOH} \\ \text{NHNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Reduktion von Nitroformaldehydphenylhydrazon; aus Formamidoxim und Phenylhydrazin	Farblose Nadeln vom Schmp. 113,5° u. Z.; sehr oxydabel	Bamberger u. Frei, Ber. 35, 1086 [1902]; Wieland u. Heß, Ber. 42, 4191 [1909]
Acetphenylhydrazidoxim $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \leq \text{NOH} \\ \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Durch Reduktion von Phenylazo-acetaldoxim; aus Acethydroxamsäurechlorid u. Phenylhydrazin	Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 128°. Sehr oxydabel	Bamberger u. Grob, Ber. 35, 73 [1902]; Wieland, Ber. 40, 1678 [1907]
Hydrazoformoxim $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$	Durch Reduktion von Methylazaurölsäure; aus Formamidoxim u. Hydrazinsulfat	Farblose Prismen vom Schmp. 138–140° u. Z.; wird durch Brom zur Methylazaurölsäure oxydiert	Ebenda S. 4186
Formoxim-hydrazocarbonamid $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO} \\ \parallel \quad \mid \\ \text{NOH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Aus Formamidoxim und Semicarbazid	Farblose Nadeln vom Schmp. 154°, wird durch Brom zum Azokörper oxydiert	A. a. O. S. 4189

Alle Hydrazidoxime sind in Alkalien und Säuren löslich und geben mit Eisenchlorid intensive Färbungen.

a) Die vom Harnstoff abgeleiteten Hydrazine.

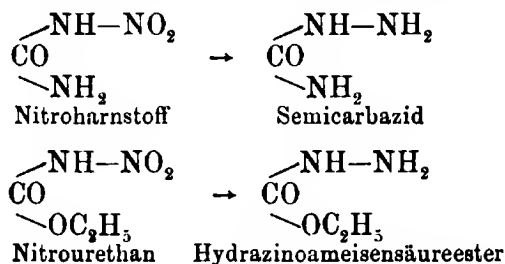
Da die Hydrazinoameisensäure $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ und ihr Ester als Anfangsglied der Hydrazinofettsäuren schon erwähnt ist (S. 26), kann gleich in die Harnstoffreihe übergegangen werden. Im Harnstoff kann jede der beiden Amidogruppen durch Hydrazin oder durch ein substituiertes Hydrazin ersetzt sein. Die eine Verbindungsklasse ist zugleich Amid und Hydrazid, ihre Grundsubstanz ist das Semicarbazid



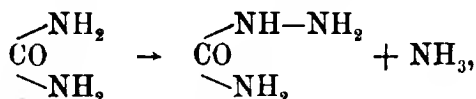
das richtigerweise Semicarbohydrazid heißen müßte. Die andere ist die

des doppelseitigen Carbohydrazids $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$.

Die Bearbeitung des vorliegenden Gebiets geschah hauptsächlich durch Thiele und durch Curtius, soweit es sich um die einfachen Verbindungen handelt. Die vom Phenylhydrazin abgeleiteten Derivate sind schon lange vorher von Emil Fischer erhalten worden. Thiele hat für die ersten Darstellungen der wichtigsten der hier zu behandelnden Verbindungen die Hydrazinkombination in ähnlicher Weise, wie E. Fischer bei den Alkyl- und Arylhydrazinen, synthetisch erzeugt. Dabei wurden die durch direkte Nitrierung des Harnstoffs und seiner Verwandten gewonnenen, teilweise schon durch die Untersuchungen von Franchimont bekannten Nitroderivate zu Hydrazinen reduziert:

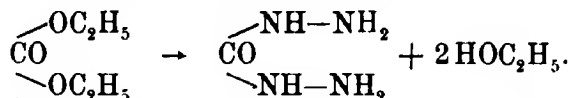


Curtius hat dann gezeigt, daß die für die anderen Hydrazide gültigen Methoden der Einführung von Hydrazin auch hier zum Ziel führen, daß man Semicarbazid durch Erhitzen von Harnstoff mit Hydrazinhydrat¹⁾:

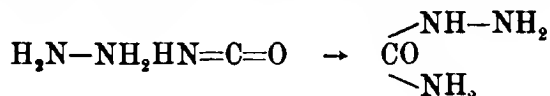


¹⁾ Curtius u. Heidenreich, Ber. 27, 56 [1894].

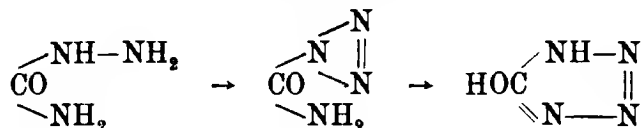
Carbohydrazid in gleicher Weise aus Kohlensäureester gewinnen kann:



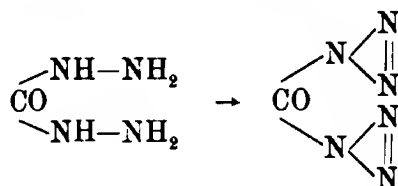
Die bequemste Darstellungsmethode für das als Reagens auf Aldehyde und Ketone vielfach verwandte Semicarbazid vermittelt die der Wöhlerschen Harnstoffsynthese parallel gehende Isomerisation des Hydrazoniumcyanats¹⁾ (aus Kaliumisocyanat und Hydrazinchlorid):



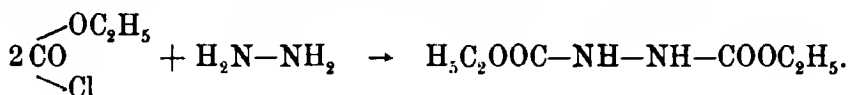
Die charakteristischen Reaktionen der Säurehydrazide und der Hydrazidine finden sich hier wieder. So gibt Semicarbazid mit salpetriger Säure über das rasch sich isomerisierende Azid C-Oxytetrazol:



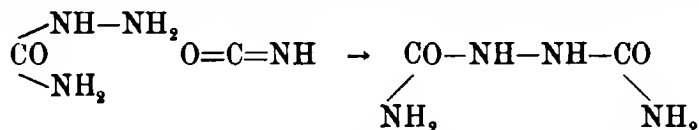
Carbohydrazid das interessante echte Carbazid:



Außer diesen primären Hydraziden sind auch die sekundären vom Hydrazotypus gut bekannt und untersucht. Man erhält sie, wenn man die Reaktionsfähigkeit der primären NH_2 -Gruppe für eine zweite Acylierung benützt. So läßt sich Hydrazinhydrat mit zwei Molekülen Chlorameisensäureester zum Hydrazoameisensäureester umsetzen:

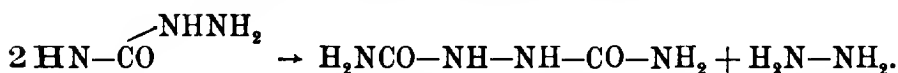


Semicarbazid gibt mit einem zweiten Molekül Cyansäure im Weitergang der Harnstoffsynthese Hydrazoformamid (Hydrazodicarbonamid):



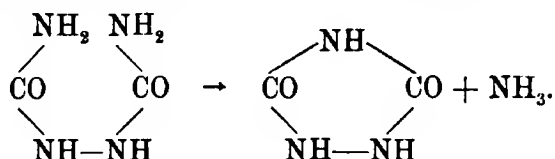
Auch beim Erhitzen von Semicarbazid tritt neben Hydrazin Hydrazodicarbonamid auf, gemäß der bekannten Bildungsreaktion für die sekundären Hydrazide:

¹⁾ Thiele, Ann. **270**, 45 [1892]; Ber. **27**, 32 [1894].

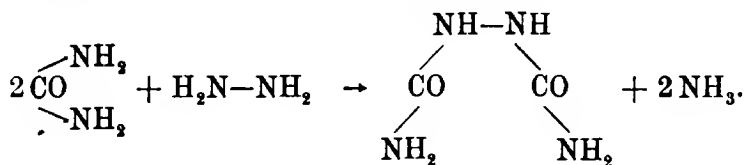


Aus diesen Hydrazoverbindungen werden nach dem allgemeinen Reaktionsmodus durch vorsichtige Oxydation die zugehörigen Azokörper erhalten, ziemlich zersetzliche, gelbe bis orangefarbene Verbindungen, in denen die ersten rein aliphatischen Azoverbindungen bekannt geworden sind. Thiele kam zuerst vom Guanidin her in das Gebiet der einfachen Derivate der Azoameisensäure und hat auch hier das System des gepaarten Stickstoffs synthetisch gebildet (vgl. S. 224).

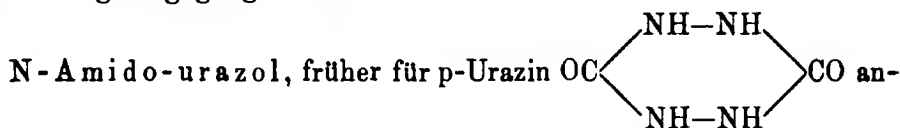
Die Biuretbildung, die beim Harnstoff unter Ammoniakabspaltung zwischen zwei Molekülen erfolgt, vollzieht sich beim Hydrazodicarbonamid intramolekular¹⁾; es entsteht der Fünfring des Urazols:



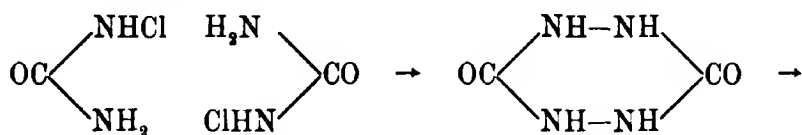
Der gleiche Körper wird auch in leicht verständlicher Reaktion beim Erhitzen von Harnstoff mit Hydrazinhydrat gewonnen²⁾; dabei tritt eben als Zwischenprodukt auch Hydrazodicarbonamid auf:



Derivate des Urazols hat man in zahlreichen Fällen auf analogem oder ähnlichem Weg dargestellt; es genügt, hier auf die Art und Weise ihrer Bildung eingegangen zu sein.



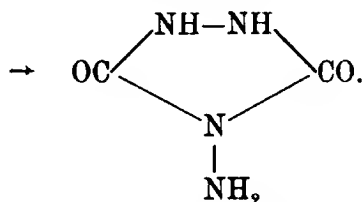
gesehen, das hier auch kurz erwähnt sei, entsteht nach dem Schema der Raschigschen Hydrazin-Synthese aus Chlorharnstoff und Ammoniak³⁾:



¹⁾ Thiele u. Stange, Ann. 263, 1 [1894].

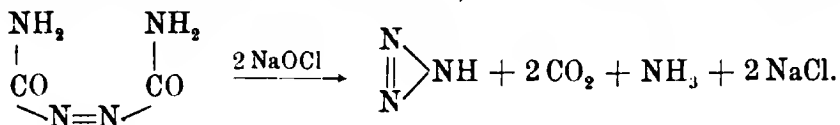
²⁾ Pellizzari u. Cuneo, Ber. 27, Ref. 407 [1894].

³⁾ Chattaway, Chem. Soc. 95, 255 [1909].



Das Ammoniak dient nur zur Abspaltung und Bindung des Chlorwasserstoffs.

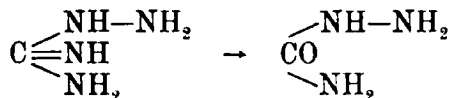
Azodicarbonamid, $\text{H}_2\text{NOC}-\text{N}=\text{N}-\text{CONH}_2$, wird in glatter Reaktion aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen; es läßt sich zum Alkalisalz der Azodicarbonsäure verseifen. Von den vergeblichen Versuchen, aus ihr Kohlensäure abzuspalten und so zum Diimin zu gelangen, war schon die Rede (S. 4). Von Interesse ist ferner die Umsetzung, die Azodicarbonamid mit Hypochlorit erleidet¹⁾. Es entsteht nach Art der Schestakowschen Hydrazinsynthese aus Harnstoff Stickstoffwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak:



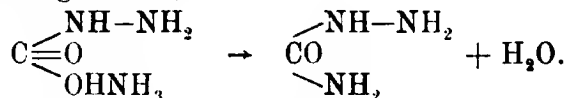
Der Verlauf ist wohl der, daß das primäre Triazen $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$ zum Azid oxydiert, dieses dann verseift wird.

Spezielles über Semicarbazid und seine Homologen.

Außer den erwähnten Darstellungsmethoden für Semicarbazid ist noch anzuführen seine Entstehung bei der partiellen Hydrolyse von Aminoguanidin²⁾:



und eine weitere, beim Erhitzen von hydrazincarbonsaurem Ammoniak vor sich gehende³⁾:



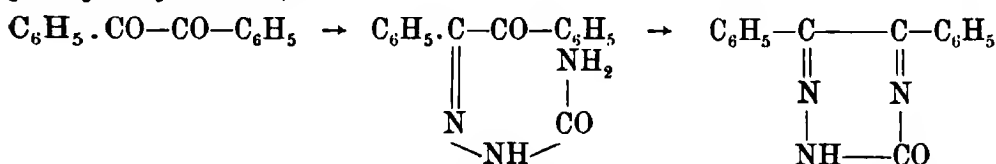
Semicarbazid hat als Hydrazidin basischen Charakter. Seine vielfache Anwendung als Reagens auf Aldehyde und namentlich Ketone hat ihm in der Terpenchemie eine fast ebenso große Bedeutung verschafft, wie sie das Phenylhydrazin für die Zuckergruppe besitzt. Die starke

¹⁾ Darapsky, J. pr. Chem. **76**, 444 [1907].

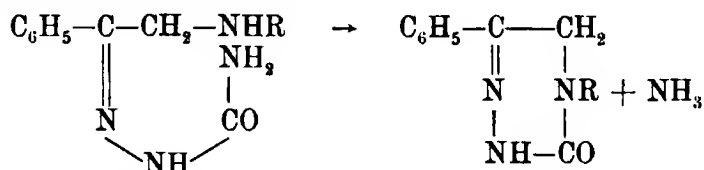
²⁾ Thiele, Ann. **270**, 334 [1892].

³⁾ Fichter u. Bucher, Ber. **44**, 3485 [1911].

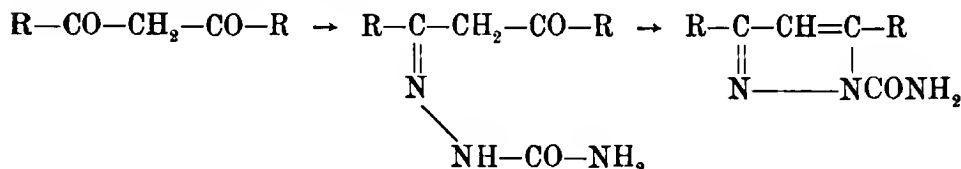
Disposition zu Ringschlüssen, die die Amidogruppe dem Molekül schenkt, äußert sich häufig bei diesen Kondensationen. So entstehen aus 1—2-Diketonen an Stelle der Semicarbazone meist direkt die Produkte einer weiteren Wasserabspaltung, Derivate des Triazins, z. B. aus Benzil Diphenyl-oxy-triazin ¹⁾:



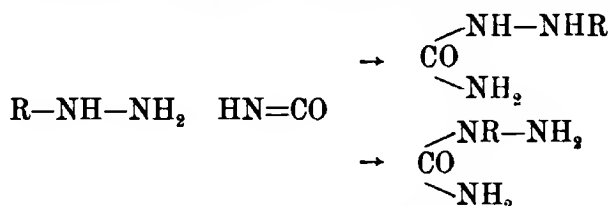
Die Semicarbazone der Phenacylamine gehen, um eine weitere Möglichkeit solcher Ringbildungen zu erwähnen, unter Ammoniakabspaltung ebenfalls in Triazine über ²⁾, z. B.:



Mit 1—3-Diketonen entstehen Pyrazole, die durch $-\text{CO}-\text{NH}_2$ am Stickstoff substituiert sind ³⁾.



Läßt man zum Zweck der Darstellung substituierter Semicarbazide Alkyl- oder Arylhydrazine mit Isocyansäure oder ihren Estern reagieren, so kommen offenbar zwei Möglichkeiten der Addition in Frage:



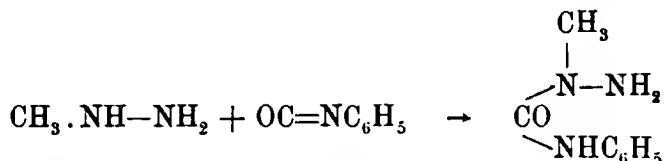
Es kann also, wie bei allen Monosubstitutionsprodukten des Hydrazins der Amin- wie der Iminstickstoff die Vereinigung vermitteln. Der Versuch, den faktischen Verlauf der Reaktion im Sinne der schon

¹⁾ Thiele u. Stange, Ann. 287, 6 [1894]; Diels, Ber. 35, 347 [1902]; H. Biltz, Ann. 339, 243 [1905].

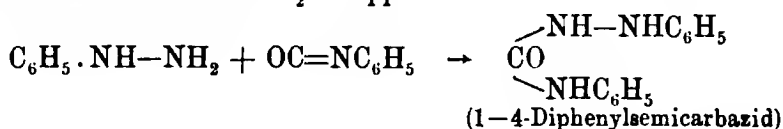
²⁾ Busch u. Hefele, J. pr. Chem. 83, 425 [1911]; vgl. auch Ber. 32, 1339 [1899].

³⁾ Bonveault, Bull. [3] 19, 77 [1898].

mehrfach besprochenen Gesetzmäßigkeit vorauszusagen, daß nämlich der stärker basische Stickstoff den Angriffspunkt bilde, findet in der Mehrzahl der untersuchten Fälle Bestätigung. So addieren Alkylhydrazine stets in α an der stärker basischen Methylaminogruppe; es entstehen mit Isocyansäureestern 2—4-Alkylsemicarbazide¹⁾, z. B.:

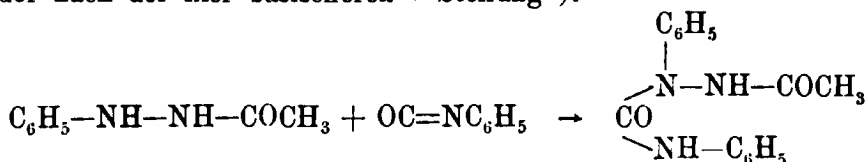


Uebereinstimmend damit reagieren Arylhydrazine vorherrschend mit der stärker basischen NH_2 -Gruppe:



Unter bestimmten Bedingungen, in saurer Lösung, findet sich nebenbei α -(2—4-)Diphenylsemicarbazid²⁾. Es läßt sich denken, daß hier die NH_2 -Gruppe durch die Säure mit Beschlag belegt ist.

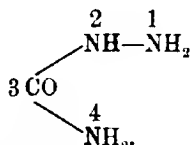
Beim Acetylphenylhydrazin verschiebt sich der Angriffspunkt wieder nach der hier basischeren α -Stellung³⁾:



Da die Acetylgruppe wieder abgelöst werden kann, bietet sich so eine allgemeine Methode zur Synthese der sonst nicht zugänglichen α -Arylsemicarbazide⁴⁾.

Gehorchen so die Semicarbazide selbst der auch von Busch⁵⁾ diskutierten Basizitätsregel, so zeigt sich bei der Bildung der Thiosemicarbazide der Widerspruch, daß aus Arylhydrazinen und Senfölen primär

¹⁾ Zur bequemen Bezeichnung der Semicarbazidderivate hat man folgende Numerierung eingeführt:



²⁾ Busch, Ber. **42**, 4599 [1909].

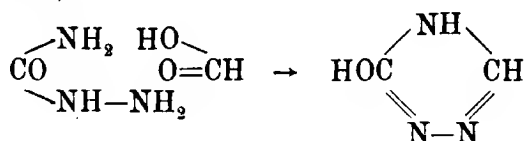
³⁾ Busch u. Frey, Ber. **36**, 1365 [1903].

⁴⁾ A. a. O. S. 1362; hier werden noch zwei andere Möglichkeiten für eine solche Synthese angegeben.

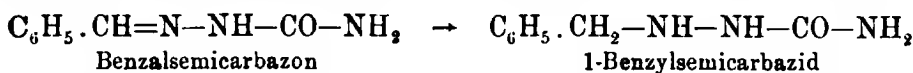
⁵⁾ Ber. **42**, 4596 [1909].

stets die α -Verbindung entsteht, die sich allerdings leicht in das β -Isomere umlagert (siehe S. 216).

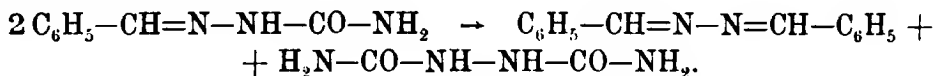
Die Acylderivate des Semicarbazids sind nach den üblichen Methoden zu gewinnen. Auch hier trifft man die ausgesprochene Neigung zu innerer Kondensation. So gibt Semicarbazid beim Erhitzen mit Ameisensäure Oxytriazol¹⁾:



Durch Reduktion mit Natriumamalgam können Semicarbazone in substituierte Semicarbazide übergeführt werden, wenn ein Benzolkern der C=N-Doppelbindung benachbart steht²⁾, also unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie für die Reduktion der Hydrazone gelten (S. 94):



Beim Erhitzen zerfallen manche Semicarbazone in Aldazin und Hydrazodicarbonamid³⁾:



Diese Reaktion gleicht der Zersetzung der primären Hydrazide in sekundäre und Hydrazin (S. 181).

Diphenylcarbazonid $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ entsteht auf Grund einer Verdrängungsreaktion aus Urethan und Harnstoff beim Erhitzen mit einem Ueberschuß von Phenylhydrazin⁴⁾. Es ist leicht — bei Gegenwart von Alkali schon durch Luftsauerstoff — oxydierbar zum sog. „Diphenylcarbazon“⁵⁾ $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, einem gelben Körper, der intensiv violette Alkalisalze bildet.

Bamberger⁶⁾ nimmt wohl mit Recht an, daß sich diese von der tautomeren Form des Oxyformazyls $\text{HOC} \begin{smallmatrix} \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ ableiten.

¹⁾ Widman u. Cleve, Ber. **31**, 379 [1898]; Rupe u. Oestreicher, Ber. **45**, 32 [1912].

²⁾ Kester u. Rupe, Ber. **45**, 26 [1912]; Rupe u. Oestreicher, ebenda S. 30; Darapsky u. Prahbakar, Ber. **45**, 2620 [1912].

³⁾ Kipping, Chem. Centr. **1900**, I, 762; W. Borsche, Ber. **34**, 4297 [1901].

⁴⁾ Skinner u. Ruhemann, Ber. **20**, 3372 [1887].

⁵⁾ Heller, Ann. **263**, 275 [1891].

⁶⁾ Ber. **44**, 3751 [1911].

Ueber die Tetrazoliumkonstitution des Produktes weiterer Oxydation, des „Diphenylcarbodiazens“ mit der alten Formel $OC \begin{smallmatrix} N=N-C_6H_5 \\ N=N-C_6H_5 \end{smallmatrix}$ siehe S. 200.

Systematisches.

Semicarbazid, durch Reduktion von Nitroharnstoff, aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat, aus Harnstoff und Hydrazinhydrat. Schmp. 96°.

Acetaldehydsemicarbazon, Schmp. 162°.

Benzalsemicarbazon, Schmp. 214° u. Z.

Acetonsemicarbazon, Schmp. 187°.

Benzophenonsemicarbazon, Schmp. 164–165°.

1-Phenylsemicarbazid, $H_2N-CO-NH-NH-C_6H_5$, aus Phenylhydrazinsalz und Kaliumcyanat, Schmp. 172°, geht durch Oxydation in das orangegelbe Phenylazoformamid über.

2-Phenylsemicarbazid, $H_2N-CO-N(C_6H_5)-NH_2$, Schmp. 120°, aus α -Cyanphenylhydrazin $NC-N(C_6H_5)NH_2$ durch Verseifung mit KOH.

4-Phenylsemicarbazid, $C_6H_5HN-CO-NH-NH_2$, aus Phenylharnstoff mit Hydrazinhydrat, Schmp. 120°.

α -Cyanphenylhydrazin, $H_2N-N-C_6H_5$

|
CN

} aus Phenylhydrazin u. Bromcyan²⁾

β -Cyanphenylhydrazin, $NC-NH-NHC_6H_5$

α - Schmp. 78°, β - zersetzliches Oel.

Carbohydrazid, $H_2N-HN-CO-NH-NH_2$, aus Kohlensäureester u. Hydrazin. Schmp. 152–153° u. Z., gibt mit salpetriger Säure Carbazid CON_2 .

Einige Hydrazo- und Azoverbindungen.

Hydrazodicarbonsäure- äthylester ¹⁾ $H_5C_2OOCNH-NHCOOC_2H_5$	Aus Hydrazinhydrat u. Chlorameisensäureester	Schmp. 130°	Curtius u. Heidenreich, J. pr. Chem. 52 , 476 [1895]; Ber. 27 , 773 [1894]
Azodicarbonsäureäthylester	Durch Oxydation mit Salpetersäure, addiert Anilin u. Dimethylanilin	Orangegelbes Oel Siedep. 106° (13 mm)	A. a. O. (Ber. 27); Diels u. Fritzsche, Ber. 44 , 3018 [1911]
Azodicarbonsaures Kali $KOOC-N=N-COOK$	Aus Azodicarbonamid und Kalilauge	Gelbe Nadelchen, verpufft über 100°	Thiele, Ann. 271 , 130 [1892]
Hydrazodicarbonamid $H_2NOC-NH-NH-CONH_2$	Beim Erhitzen von Semicarbazid; aus Kaliumcyanat und Hydrazinsulfat	Schmp. 244–245° u. Z.	Ebenda S. 128
Azodicarbonamid	Durch Oxydation der Hydrazoverbindung mit Chromsäure	—	Thiele, Ann. 270 , 42 [1892]

¹⁾ Thiele u. Stange, Ann. **283**, 19 [1894]; Curtius u. Heidenreich, Ber. **27**, 56 [1894].

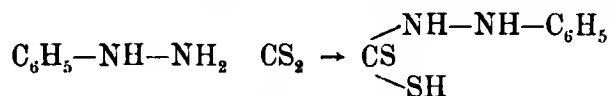
²⁾ Pellizzari, Gazz. **37**, I, 611 [1907].

³⁾ Ueber den Methylester vgl. Diels u. Fritzsche, Ber. **44**, 3018 [1911].

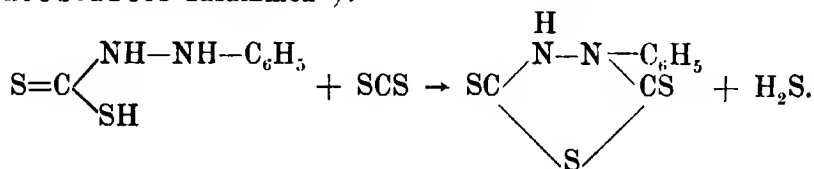
b) Die Hydrazinderivate der Thiokohlensäuregruppe.

An synthetischen Methoden zum Aufbau dieser Gruppe kommen einmal die dem Ammoniak und den Aminen angepaßten Umsetzungen des Hydrazins und der Hydrazine (Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff), außerdem die Reaktionen der Hydrazine mit der Rhodanwasserstoffsäure und den Senfölen, in Anwendung. Die Reaktionsfähigkeit der schwefelhaltigen Hydrazinverbindungen ist eine sehr große, da auch der Schwefel sich an Kondensationen und Ringschlüssen beteiligen kann. Daraus entsteht ein Reichtum neuartiger Kombinationen, der die Produktion einer gewaltigen Fülle von Reaktionen und Verbindungen zur Folge gehabt hat. Wir beschränken uns im folgenden auf eine gedrängte Uebersicht über das weit verzweigte Material.

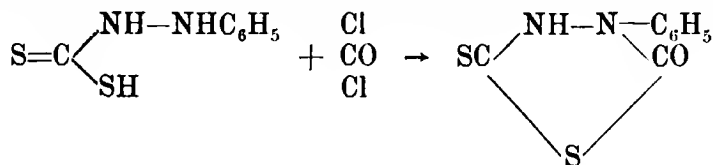
Die Dithiocarbazinsäuren. Mit diesem Namen hat E. Fischer die Verbindungen belegt, die aus Hydrazinen und Schwefelkohlenstoff entstehen. Der erste Repräsentant der Gruppe ist die aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff dargestellte Phenyldithiocarbazinsäure ¹⁾:



Die Carbazinsäuren sind demnach Stickstoffhomologe der Dithiocarbaminsäuren. Die Stammsubstanz ist in freiem Zustand nicht beständig; ihr Hydrazinsalz entsteht aus Hydrazinhydrat und Schwefelkohlenstoff ²⁾. Die Carbazinsäuren sind bemerkenswert durch die Leichtigkeit, mit der sie sich weiter kondensieren. So treten die beiden erwähnten Säuren (als Alkalisalze) mit einem zweiten Molekül Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zu einem doppelt geschwefelten Derivat des Thiobiazols zusammen ³⁾:



Mit Phosgen erfolgt eine ähnliche Vereinigung zu Thiobiazolonthiol:

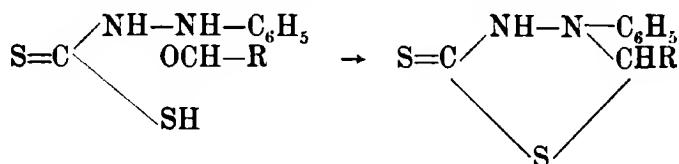


¹⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 114 [1877].

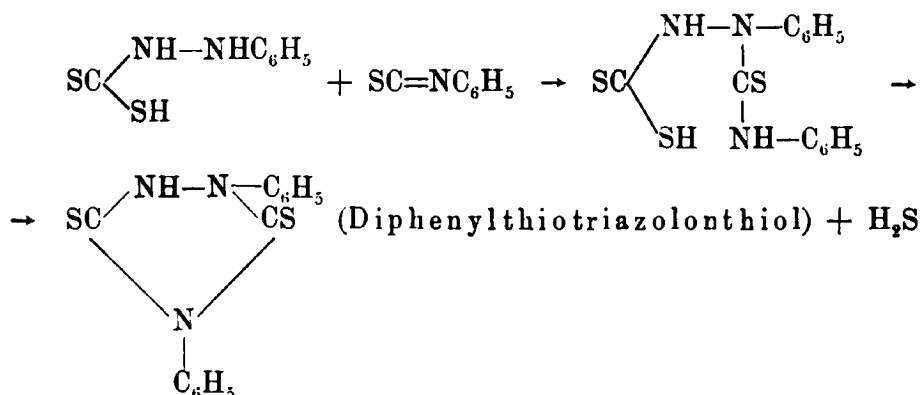
²⁾ Curtius u. Heidenreich, Ber. **27**, 58 [1894].

³⁾ Busch, Ber. **27**, 2508, 2518 [1894]; J. pr. Chem. **60**, 35 [1899].

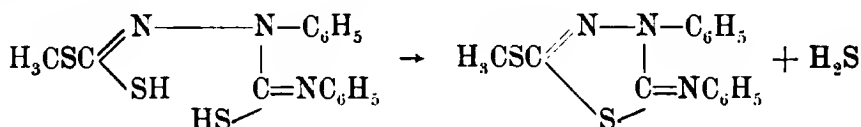
Aldehyde geben Derivate des Dihydrothiobiazols¹⁾:



Auch bei der Anlagerung von Isocyansäureestern und Senfölen wird der außerordentlichen Neigung zur Ringbildung stattgegeben:



Beim Methyläther der Phenylthiocarbaminsäure tritt bei dieser Reaktion mit Phenylsenfölschwefel — nicht der Stickstoff — in den Ring; es entsteht das Anil eines Thiobiazolons:

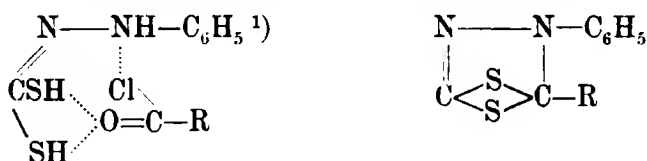


Wir treffen hier die auf diesem Gebiet häufig hervortretende Konkurrenz zwischen Stickstoff und Schwefel um die Teilnahme an der Ringbildung. Es treten entweder Triazole auf, bei denen der Schwefel in die Substitution gedrängt ist, oder Thiobiazole, mit dem dritten Stickstoff meist als Anilgruppe fixiert.

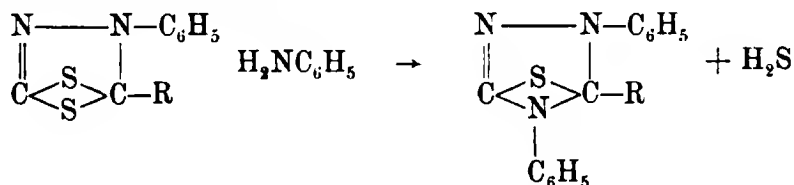
Während die angeführten Reaktionen nur die große Beweglichkeit der zusammengelegten Komplexe dartun und so einen Eindruck von der Kondensationsfähigkeit der geschwefelten Hydrazinabkömmlinge geben sollen, vermittelt die Reaktion der Dithiocarbaminsäuren mit Säurechloriden den Aufbau eines neuartigen und interessanten bicyclischen Ringsystems²⁾. Säurechloride greifen gleichzeitig an drei Stellen in das Molekül ein und schaffen so den Ring des Endothiobiazolins:

¹⁾ Busch, J. pr. Chem. 60, 25 [1899].

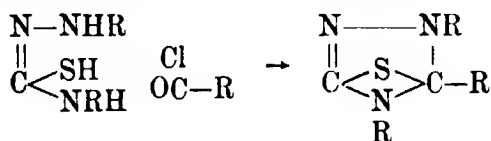
²⁾ Busch, J. pr. Chem. 67, 201 [1903].



Diesen merkwürdigen Ringen, zu denen auch das in der Analyse zum Nachweis der Salpetersäure viel gebrauchte Nitron gehört, werden wir vom Aminoguanidin aus noch begegnen. Von den zwei Ringschwefel-
atomen der obigen Verbindung kann bei Einwirkung von Aminen eines durch N-R ersetzt werden:

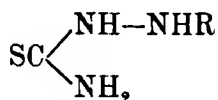


Man gelangt so zu den Endothio-triazolen, wie sie auch aus Thiosemicarbaziden mit Säurechloriden gewonnen worden sind ²⁾:

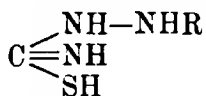


Die Gruppe des Thiosemicarbazids.

Die Thiosemicarbazide unterscheiden sich von den Dithiocarbazinsäuren nur dadurch, daß sie an Stelle von Sulfhydryl die Amidogruppe tragen:



Da für Kondensationen auch die tautomere Form:



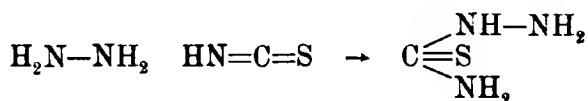
in Betracht kommen kann, so lassen sich ähnliche Verhältnisse wie bei jenen voraussehen. Gleichzeitig tritt hier aber auch der Stickstoff gemäß der ersten Formel bei Ringschlüssen stark in den Vordergrund.

Thiosemicarbazid ³⁾ und seine Derivate entstehen gleich den Semicarbaziden nach dem Schema der Wöhlerschen Harnstoffsynthese:

¹⁾ Die Phenyldithiocarbazinsäure ist hier in der tautomeren Form geschrieben. von der sich auch zweiwertige Ester ableiten.

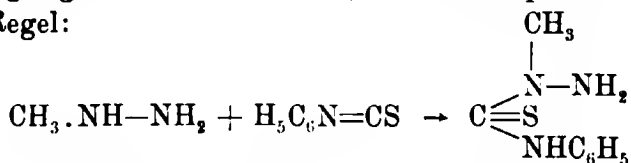
²⁾ J. pr. Chem. 67, 207 [1903].

³⁾ Freund u. Imgart, Ber. 28, 948 [1895].



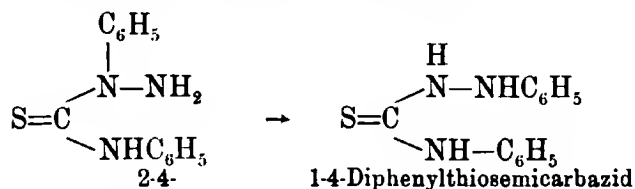
Auch sie sind gleich den meisten primären Hydrazinen als Reagentien für Aldehyde und Ketone geeignet und als solche mehrfach verwandt worden.

Bei der Synthese der substituierten Thiosemicarbazide aus primären Hydrazinen und Senfölen ist die Frage nach der Verknüpfungsstelle der beiden Komponenten, wie oben bei den Semicarbaziden, von theoretischer Bedeutung. Hier entstehen aus Alkylhydrazinen und Phenylsenföl nur α -(2-4-)Alkyl-arylthiosemicarbazide¹⁾, die nicht in die Isomeren umgelagert werden können²⁾. Dies entspricht der oben angegebenen Regel:



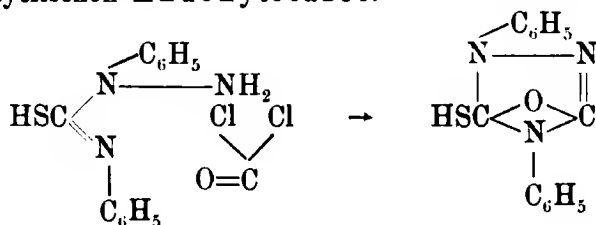
Dagegen bildet Phenylhydrazin mit Phenylsenföl in der Kälte ein labiles Diphenylthiosemicarbazid, das sich beim Erwärmen in das stabile umlagert³⁾. Es handelt sich dabei um eine Abwanderung des

Thiocarbanilidrestes $\text{S}=\text{C}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ von der sekundären zur primären Aminogruppe im Austausch gegen Wasserstoff⁴⁾:



Die Konstitution der ersten Verbindung ging aus dem Nachweis der primären Amidogruppe hervor (wie oben S. 194).

Außerdem gewährte die Reaktion der beiden Isomeren gegenüber Phosgen einen klaren Einblick. Die 2—4-Verbindung schließt sich damit zu einem bicyclischen Endoxytriazol:



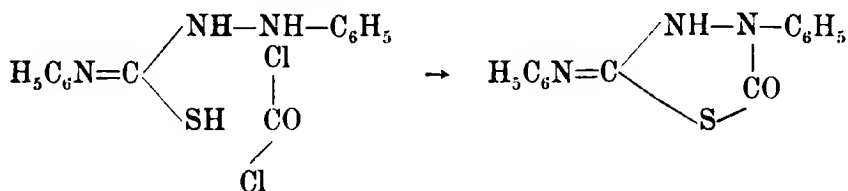
¹⁾ Curtius, J. pr. Chem. 62, 97 [1900]; E. Fischer u. Hunsalz, Ber. 27, 2203 [1894]; W. Traube u. Hoffa, Ber. 31, 163 [1898].

²⁾ Busch u. Opfermann u. Walther, Ber. 37, 2319 [1904].

³⁾ W. Marckwald, Ber. 25, 3098 [1892].

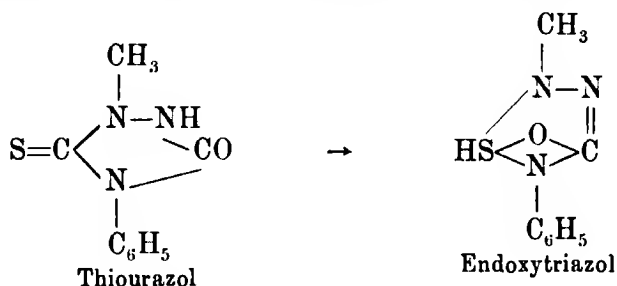
⁴⁾ Busch u. Holzmann, Ber. 34, 320 [1901].

Die 1—4-Verbindung dagegen lieferte ein schon bekannt gewesenes ¹⁾ Derivat des Thiobiazolons:



Die Umlagerung des 2—4-Diphenylthiosemicarbazids zum 1—4-Isomeren zeigt, daß für die stabile Endform doch auch hier die Basizitätsregel Geltung besitzt. Immerhin liegt in der Tatsache, daß die erste Vereinigung an der Phenylimingruppe stattfindet, eine auffallende Ausnahme gegenüber der sonst im allgemeinen zutreffenden Gesetzmäßigkeit.

Die Reaktion der ersten Verbindung mit Phosgen gibt Anlaß zur Besprechung einer Isomerie, die schon seit längerer Zeit bekannt war ²⁾, aber erst im Zusammenhang mit den vorliegenden Reaktionen ihre Aufklärung gefunden hat. Als primäre Einwirkungsprodukte von Phosgen auf 2—4-Aryl- (oder Alkyl)-phenyl-thiosemicarbazide entstehen nämlich schwach basische Substanzen, die sich erst beim Schmelzen, manche auch schon in kalter Lösung, in die beständigen sauren Isomeren, die oben formulierten Endoxytriazole, umlagern. Es ließ sich zeigen, daß diese Umwandlung im Sinne der folgenden Formeln vor sich geht ³⁾:



Das treibende Moment für diese auffallende Isomerisation ist wohl in dem Bestreben des Schwefels zu suchen, Säurefunktion anzunehmen.

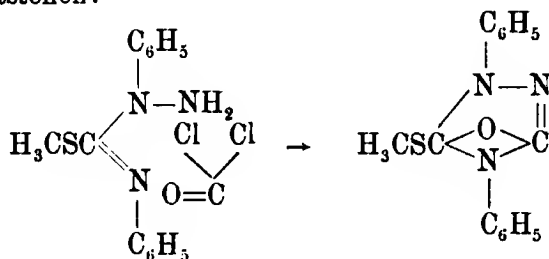
Zweifelloos verläuft auch die oben behandelte Ringschließung des 2—4-Diphenylthiosemicarbazids mit Phosgen über die labile Thio-urazolphase. Daß das Reaktionsendprodukt tatsächlich ein Endoxytriazol ist, wurde dadurch bewiesen, daß seine Methylierung den gleichen Aether gibt, den man auch bei der Umsetzung des 2—4-Diphenylthiosemicarbazid-

¹⁾ Freund, Ber. **23**, 2821 [1890].

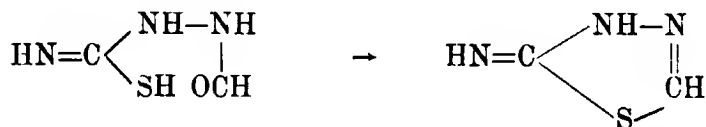
²⁾ Marckwald u. Sedlaczek, Ber. **29**, 2920 [1896].

³⁾ Busch u. Limpach, Ber. **44**, 560 [1911]; Nördlinger u. Acree, Am. Chem. Journ. **44**, 219 [1910].

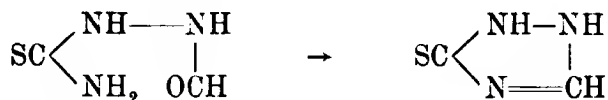
S-Methyläthers mit Phosgen erhält. Hierbei kann aber nur die Endoxyverbindung entstehen:



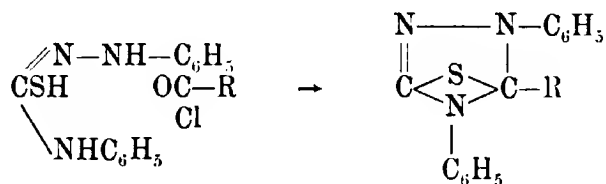
In naher Beziehung zu der eben behandelten Phosgenreaktion der Thiosemicarbazide steht die mit Säurechloriden. Es treten hier, wie schon mehrfach, die beiden Möglichkeiten der Cyclisierung (Schwefel oder Stickstoff im Ring) in Konkurrenz. In manchen Fällen lassen sich die offenen Acylderivate isolieren und dann, je nach den Bedingungen, in das eine oder das andere Ringsystem verwandeln. So gibt Formylthiosemicarbazid mit Acetylchlorid als Kondensationsmittel den schwefelhaltigen Ring des Thiobiazolins:



während beim Schmelzen das isomere Triazolderivat gebildet wird¹⁾:



Endlich hat man 1—4-Diphenylthiosemicarbazid mit Säurechloriden, in ähnlicher Reaktion wie oben das 2—4-Isomere mit Phosgen, zu den Endothiotriazolen kombinieren können²⁾:

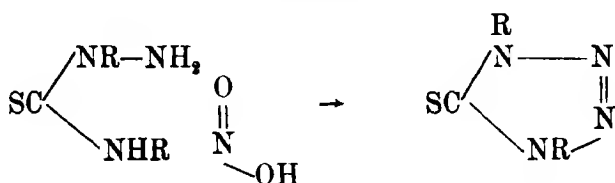


Mit salpetriger Säure gehen die Thiosemicarbazide mit der freien NH_2 -Gruppe wie alle Hydrazidine in Tetrazolderivate über³⁾:

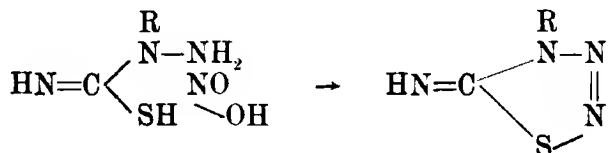
¹⁾ Freund, Ber. **29**, 2483 [1896]; Marckwald u. Bott, ebenda S. 2914.

²⁾ Busch, J. pr. Chem. **67**, 201 [1903]. Die Semicarbazide reagieren ebenso, unter Bildung von Endoxyringen.

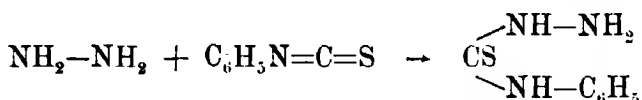
³⁾ Freund u. Hempel, Ber. **28**, 74 [1895].



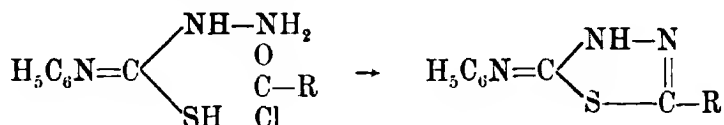
Jedoch drängt sich auch hierbei in manchen Fällen der Schwefel in den Ring¹⁾:



Vom Phenylthiosemicarbazid sind drei Isomere bekannt. 4-Phenylthiosemicarbazid entsteht aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat²⁾:



Bei der Kondensation mit Säurechloriden beteiligt sich der Schwefel am Ring; es entstehen Derivate des Thiobiazols³⁾:



Vom 1-Phenylthiosemicarbazid, das aus Phenylhydrazinsalz und Rhodankalium gewonnen wird⁴⁾, ist eine überraschende Reaktion zu erwähnen, die es beim Erhitzen mit 20% Salzsäure erfährt⁵⁾. Es geht dabei unter Ammoniakverlust in eine Base $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ über, das sog. Phenylthiocarbizin. Dieses Carbizin ist identisch mit Amidobenzthiazol⁶⁾.

Diese lange Zeit ungeklärte Reaktion, bei der ein Stickstoffatom in Form von Ammoniak herausgerissen wird, entspricht genau der Fischer'schen Indolsynthese:

¹⁾ Freund u. Schwarz, Ber. **29**, 2491 [1896].

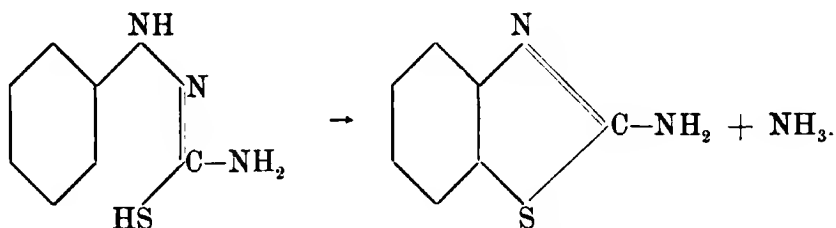
²⁾ Pulvermacher, Ber. **26**, 2812 [1893]; **27**, 617 [1894].

³⁾ Freund u. Hempel, Ber. **28**, 74 [1895].

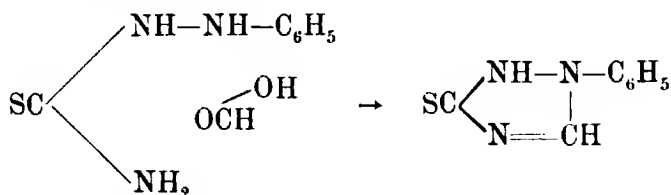
⁴⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 113 [1877]; **212**, 325.

⁵⁾ Fischer u. Besthorn, Ann. **212**, 326 [1882].

⁶⁾ Hugershoff, Ber. **36**, 3137 [1903]; vgl. auch Besthorn, Ber. **48**, 1519 [1910].



Bei der Kondensation von 1-Phenylthiosemicarbazid mit Ameisensäure bildet sich — nach einer typischen Hydrazidinreaktion — Phenylthiotriazol¹⁾:



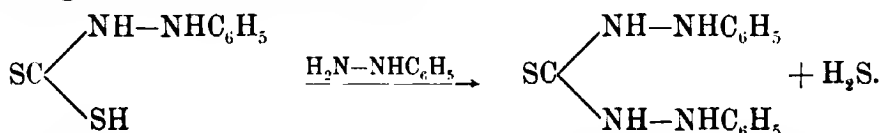
Das dritte Isomere $\text{H}_2\text{N-CS-N-NH}_2$ wurde bei der Einwirkung von Schwefelammon auf α -Cyanphenylhydrazin gewonnen²⁾:



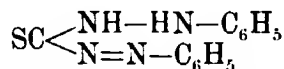
Thio-carbodiphenyldihydrazid (Diphenylsulfocarbazid)



entsteht aus Phenyldithiocarbazinsäure mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff³⁾.



Es ist das Hydrazinanaloge des Thiocarbanilids. Durch Oxydation geht es leicht in einen blauen Azokörper, das „Diphenylsulfocarbazon“, über:



Bei der enormen Farbvertiefung hat man ihm wohl die Struktur des Sulfhydrylformazyls $\text{HSC} \begin{array}{l} \text{N-NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{N=N-C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zu geben⁴⁾.

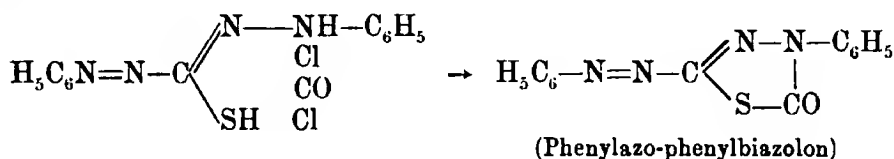
¹⁾ Pellizzari u. Ferro, Gazz. 28, II, 550.

²⁾ Pellizzari, Chem. Centr. 1907 II 803.

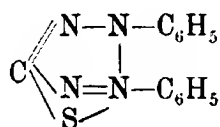
³⁾ E. Fischer, Ann. 190, 118 [1877], 212, 316.

⁴⁾ Bamberger, Ber. 44, 3754 [1911].

Der blaue Azokörper kondensiert sich mit Phosgen nach dem folgenden Schema ¹⁾:



Wahrscheinlich hat auch das Oxydations-endprodukt dieser Reihe ²⁾, das Diphenylsulfocarbodiazon, bisher $\text{SC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, die Struktur des isomeren Thiotetrazoliumbetains

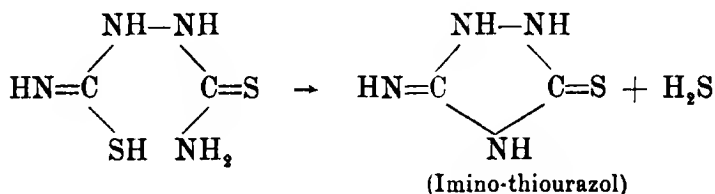
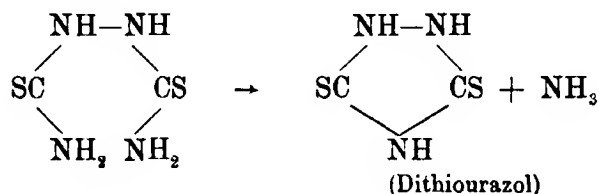


entsprechend der Verbindung in der Sauerstoffreihe (S. 211).

Hydrazodicarbothiamid, der sekundäre Thioharnstoff des Hydrazins $\text{SC}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}$, wird durch Umsetzung von Hydrazinhydrat



mit zwei Molekülen Rhodanammonium gewonnen. Mit konzentrierter Salzsäure wird auch hier, wie beim Hydrazodicarbonamid der Urazolring gebildet und zwar in zwei Formen, indem einmal Ammoniak, das andere Mal Schwefelwasserstoff austritt ³⁾:



¹⁾ Freund u. Kuh, Ber. 24, 2826 [1891].

²⁾ E. Fischer u. Besthorn, a. a. O. S. 321.

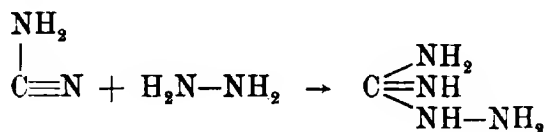
³⁾ Freund u. Wischewiansky, Ber. 26, 2877 [1893]; 28, 946 [1895]; 29, 2500 [1896].

Tabelle XXII.

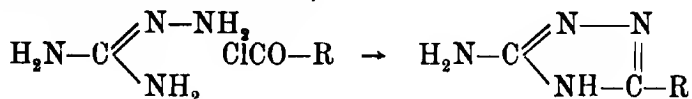
Name	Darstellung	Schmelzpunkt	Literaturangaben
Thiosemicarbazid $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NH}_2$	Aus Hydrazinsalz u. Rhodanat	181—183°	Freund u. Imgart, Ber. 28, 948 [1895]
1-Phenylthiosemicarbazid $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	Ebenso mit Phenylhydrazin	200° u. Z.	E. Fischer, Ann. 190, 113 [1877], ebenda 212, 234 [1882]
2-Phenylthiosemicarbazid $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{N}-\text{NH}_2$ C_6H_5	Aus α -Cyanphenylhydrazin mit Schwefelammonium	153°	Pellizzari, Chem. Centr. 107, II, 803
4-Phenylthiosemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NH}_2$	Aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat	140° u. Z.	Pulvermacher, Ber. 26, 2812 [1893]
1—4-Diphenylthiosemicarbazid H $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NC}_6\text{H}_5$	Aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin; durch Umlagerung aus dem Isomeren	176°	E. Fischer, Ann. 9, 122 [1877]; Marckwald, Ber. 25, 3106 [1892]; Busch u. Holzmänn, Ber. 34, 320 [1901]
2—4-Diphenylthiosemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CS}-\text{N}-\text{NH}_2$ C_6H_5	Aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin in der Kälte	139°	Marckwald, Ber. 25, 3106 [1892]; B. u. H. a. a. O.
Hydrazodicarbothiamid $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$	Aus Hydrazinsulfat mit 2 Mol Rhodanammonium	214—215°	Freund, Ber. 26, 2877 [1893]

c) Die Hydrazinderivate der Guanidinreihe.

Die einfachste Verbindung dieser Gruppe, das Amidoguanidin $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}-\text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, ist zuerst durch Reduktion des Nitroguanidins mit Zinkstaub und Essigsäure von Thiele erhalten worden. Es läßt sich auch vom Hydrazin aus gewinnen, indem man Hydrazinhydrat — oder zur Darstellung der Homologen substituierte Hydrazine — an Cyanamid anlagert ¹⁾:



Eine Isomerie zwischen der Hydrazon- (erste Formel) und Iminform existiert hier ebensowenig wie bei den zahlreichen anderen Systemen dieser Art. Welche Konstitution die feste Verbindung besitzt, ist unentschieden, die Reaktionen lassen sich nach beiden Formeln gleich gut erklären. Es ist möglich, daß Amino-guanidin in seinen Lösungen tautomer ist, d. h. daß die beiden Formen darin nebeneinander vorhanden sind. Thiele hat die Base sehr genau untersucht und dabei eine Reihe neuartiger Reaktionen gefunden, die das Amidoguanidin vermöge seiner reaktionsfähigen stickstoffhaltigen Reste einzugehen vermag. Da Amidoguanidin zu den Hydrazidinen gehört, so zeigt es die oben besprochenen Umsetzungen dieser Verbindungen. Bei der Acylierung entstehen Derivate des Aminotriazols ²⁾:



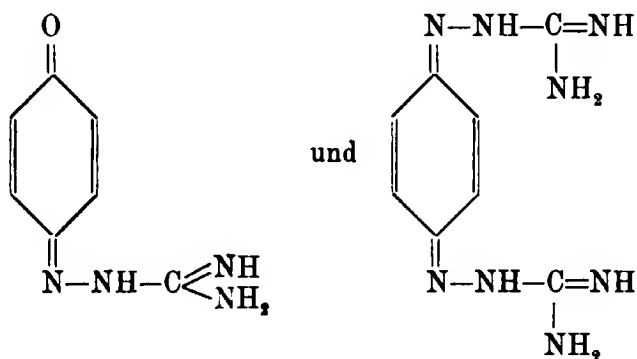
Salpetrige Säure führt zum Amidotetrazol; jedoch ist diese Reaktion von Komplikationen begleitet, die unten eine besondere Besprechung notwendig machen.

Die zweite Art der Amidoguanidinreaktionen sind solche der Hydrazongruppe. Hierher gehören die Kondensationen mit Aldehyden und Ketonen, die ähnlich, wie beim Semicarbazid (siehe S. 209), auch zu Ringen führen können ³⁾. Auch Chinon läßt sich mit einem oder zwei Molekülen Amidoguanidin zum Derivat des Chinon-mono- und -dihydrazons vereinigen (S. 170):

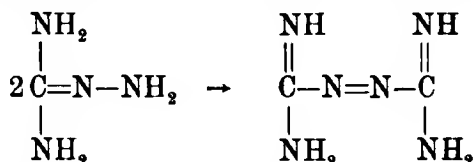
¹⁾ Pellizzari u. Cuneo, Gazz. 24, I, 450.

²⁾ Thiele u. Manchot, Ann. 303, 33 [1898]; Manchot u. Noll, ebenda 343, 1 [1905].

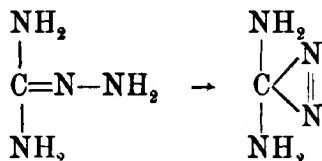
³⁾ Vgl. Thiele u. Barlow, Ann. 302, 275 [1898]; Thiele u. Bihan, ebenda S. 309.



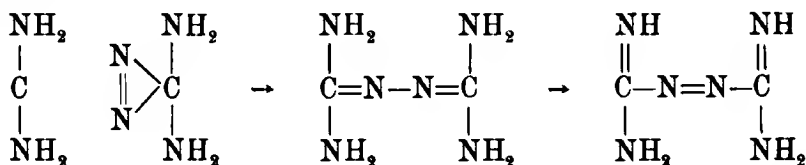
Schließlich zeigt Amidoguanidin die bei den Hydrazonen (S. 88) ausführlich behandelte Oxydationsreaktion zum Azin: Mit Permanganat geht es unter Stickstoffentwicklung in Azodicarbonamidin über:



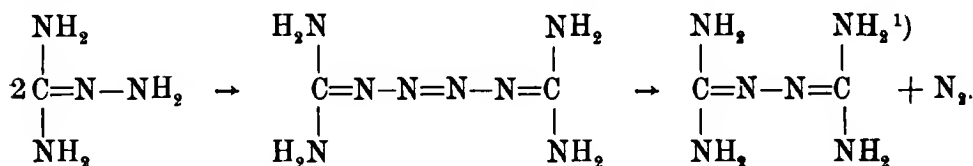
Der Verlauf dieser Azosynthese ist nach den heutigen Erfahrungen entweder so zu deuten, daß primär Diamido-diazomethan entsteht:



Das bei dessen Zerfall neben Stickstoff sich bildende Diamidomethylen kondensiert sich mit einem zweiten Molekül der Diazoverbindung:



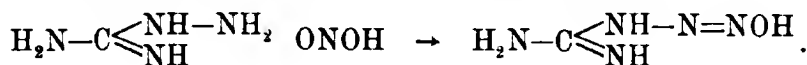
Die Reaktion nähme somit den gleichen Gang wie die Oxydation des Benzophenonhydrazons zum Ketazin. Oder sie führt, was auch durch verschiedene Beispiele gestützt wäre, über ein unbeständiges Derivat des Tetrazens



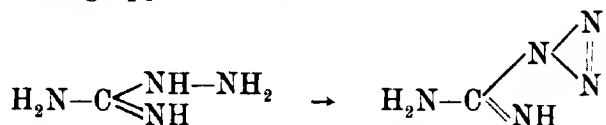
¹⁾ Dieses Azin lagert sich, wie oben, in Azodicarbonamidin um.

Azodicarbonamidin war der erste bekannte aliphatische Azokörper; von ihm kam Thiele¹⁾ zum Amid und zu den Salzen der Azodicarbonsäure (vgl. S. 208).

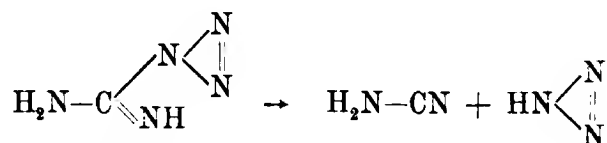
Amidoguanidin und salpetrige Säure. Bei dieser Reaktion entsteht nicht direkt Amidotetrazol, sondern ein labiles Primärprodukt, das anfangs als Diazoguanidin aufgefaßt wurde²⁾:



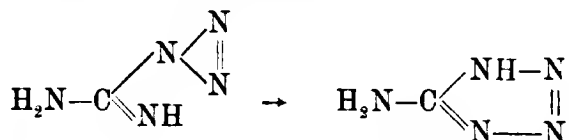
Hantzsch hat später gezeigt³⁾, daß in ihm keine Diazoverbindung vorliegt, sondern ein Azid. Die Hydrazingruppe ist in normaler Weise in die Azidogruppe verwandelt worden:



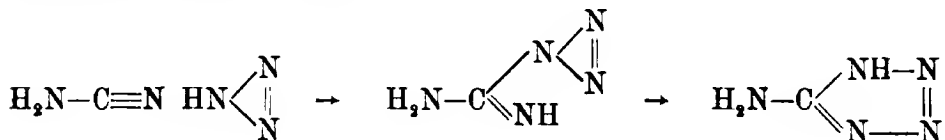
Damit stimmt aufs beste der von Thiele beschriebene Zerfall in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff überein:



ebenso die Umlagerung in Amidotetrazol:



eine Verwandlung, für die schon oben bei den Hydrazidoximen ein (zeitlich späteres) Analogon gebracht worden ist (S. 203). Amidotetrazol ließ sich sogar durch direkte Synthese aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff wieder aufbauen:



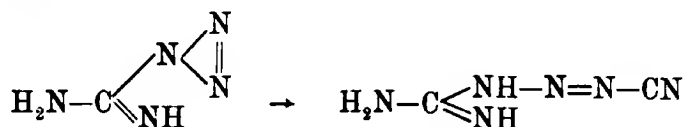
Thiele hat sein vermeintliches Diazoguanidin mit Cyankalium zu Cyan-azoguanidin, der ersten aliphatischen Diazoamidoverbindung,

¹⁾ Ann. 270, 7 [1892].

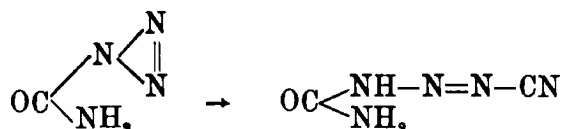
²⁾ Thiele, ebenda, S. 10.

³⁾ Hantzsch u. Vagt, Ann. 314, 339 [1900].

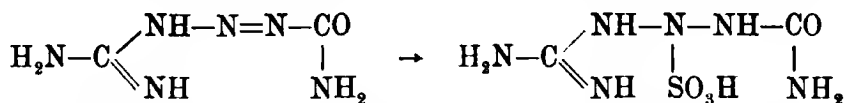
umsetzen können¹⁾, eine Reaktion, die später als typische Azidreaktion erkannt wurde:



So gibt auch Carbaminsäureazid mit Cyankalium den korrespondierenden Cyanazoharnstoff²⁾:

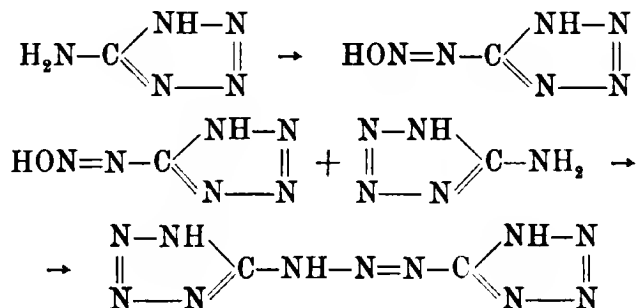


Im Cyan-azoguanidin läßt sich die Nitrilgruppe verseifen. Das Amid und der Ester sind dadurch bedeutungsvoll geworden, daß sie durch Anlagerung von schwefliger Säure an die N=N-Doppelbindung die ersten Abkömmlinge des hypothetischen Triazans entstehen ließen:



Beim Versuch, die Stickstoffkette von ihren Substituenten zu befreien, wurde Schwefelsäure abgespalten; gleichzeitig zerfiel das ganze Molekül in verwickelter Weise, so daß Thiele zu dem Schluß kommt, das Triazan selbst sei schon bei 0° nicht mehr existenzfähig.

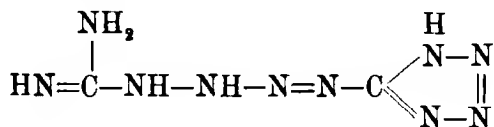
In neuester Zeit hat die Reaktion zwischen Aminoguanidin und salpetriger Säure durch K. A. Hofmann und seine Schüler eine weitere Bearbeitung erfahren. In essigsaurer Lösung — Thiele hatte mineral-saure Lösungen angewandt — geht der Prozeß bei einem Ueberschuß von salpetriger Säure weiter, über das Amidotetrazol hinaus, bis zum Diazoamidotetrazol (Ditetrazyltriazin). Dabei wird Amidotetrazol diazotiert und seine Diazoverbindung kuppelt mit einem zweiten Molekül der Amidoverbindung:



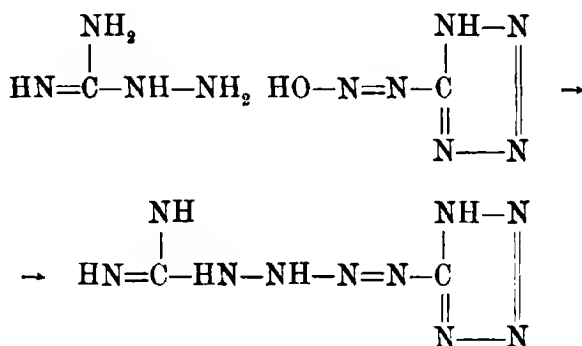
¹⁾ Thiele u. Osborne, Ann. 305, 64 [1898].

²⁾ Hantzsch u. Vagt, a. a. O.

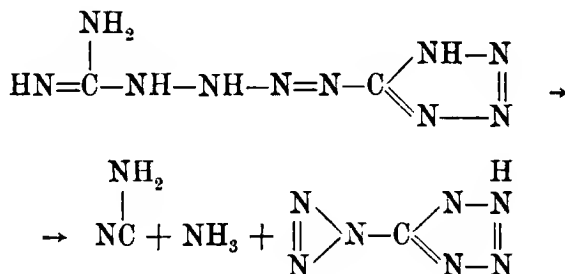
Wesentlich rätselvoller verläuft die Reaktion bei der langsamen Umsetzung von Amidoguanidinsalz mit Nitrit, also in neutraler Lösung. Dabei wurde eine schwach basische Verbindung erhalten von der Zusammensetzung $C_2H_7N_{10}OH$, also zusammengesetzt aus zwei Molekülen Amidoguanidin, die durch $2NO_2H$ einen Zuwachs an Stickstoff erhalten haben. Durch Alkalien zerfällt die namentlich in Form ihrer mineral-sauren Salze höchst explosive Verbindung in Cyanamid, Ammoniak und Azidotetrazol. Eine analoge Spaltung erleiden die Diazohydrazide (siehe S. 28), und Hofmann schließt daher mit Recht, daß in seiner Verbindung eine viergliedrige Stickstoffkette vorhanden sei. Die Strukturformel



würde sowohl der Bildung



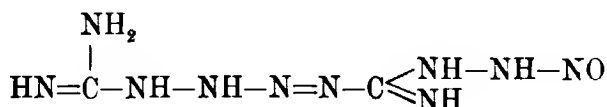
(Kuppelung von Diazotetrazol mit Amidoguanidin), wie dem Zerfall



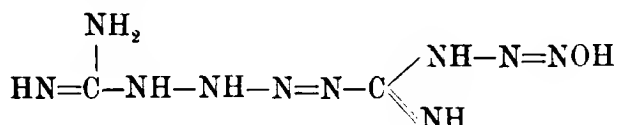
ausgezeichnet Rechnung tragen. Gegen sie stehen aber die Tatsachen, daß die Substanz ein Molekül konstitutionell gebundenes Wasser enthält und daß ferner das synthetische Produkt aus Diazotetrazol und Aminoguanidin mit dem vorliegenden nicht identisch ist¹⁾.

¹⁾ Ber. 43, 1091 [1910].

Hofmann faßt die Verbindung als ein primäres Nitrosohydrazin auf¹⁾.

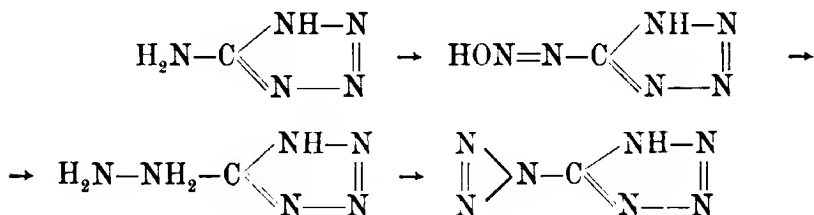


In ihrer großen Beständigkeit scheint aber eine solche Nitrosohydrazin-
gruppe keine sehr feste Stütze zu haben, und wir würden ihr gegenüber
die als beinahe gleichwertig vorgebrachte „Diazohydratstruktur“

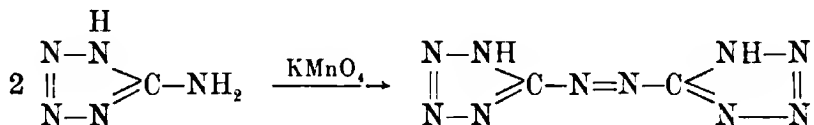


vorziehen, obwohl auch sie mancherlei Widersprüche in den Eigenschaften
der seltsamen Substanz findet.

Das in diesem Zusammenhang erwähnte Azidobenzol ist auf
anderem Weg schon früher dargestellt worden²⁾, nämlich aus Amido-
tetrazol über die Diazoverbindung, die durch Reduktion des
Tetrazylhydrazins gab. Salpetrige Säure verwandelte dies in Azido-
tetrazol, wohl die stickstoffreichste organische Verbindung, die man
kennt, und infolge dieses Reichtums von enormer Explosionsfähigkeit.
Ihr Aufbau drückt sich in folgenden Formeln aus:



Von weiteren Reaktionen des Amidotetrazols, die zur Hydrazin-
chemie gehören, ist der Uebergang in Azotetrazol zu erwähnen, der voll-
kommen der Oxydation von Anilin zu Azobenzol gleicht:

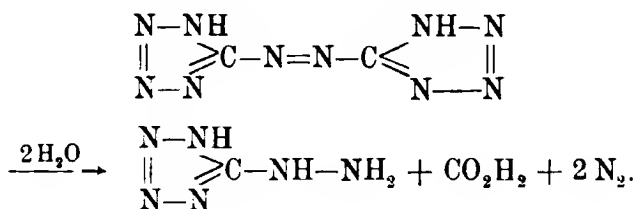


Azotetrazol ist nur in Gestalt seiner Alkalisalze beständig, die freie
Säure zerfällt von selbst (mit Wasser) in Tetrazylhydrazin, Amei-
sensäure und zwei Moleküle Stickstoff³⁾:

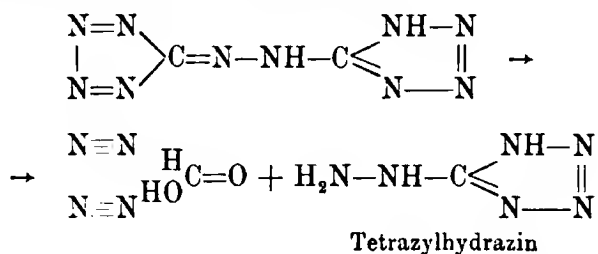
¹⁾ Mit Hock u. Kirmreuther, Ann. **380**, 131 [1911].

²⁾ Thiele u. Ingle, Ann. **287**, 235 [1895].

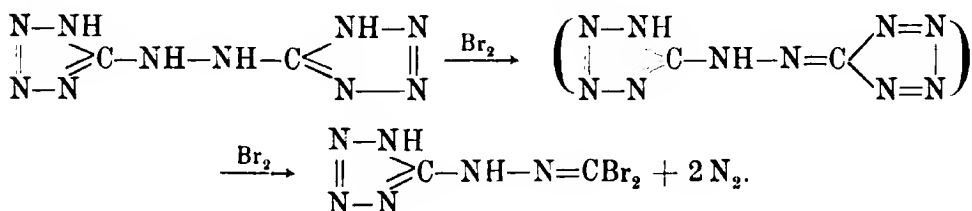
³⁾ Thiele, Ann. **303**, 62 [1898].



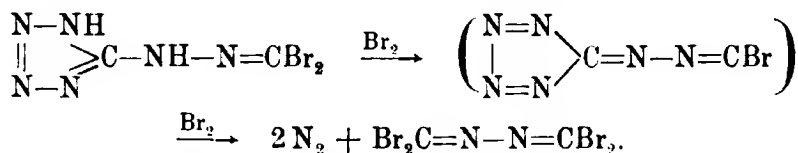
Es ist also der sonst sehr beständige Tetrazolring durch die mittelständige Azogruppe in ganz auffallender Weise erschüttert. Den besten Einblick in die Form dieses Zerfalls gewinnt man, wenn man das Isomerisationsbestreben der Azogruppe berücksichtigt (vgl. S. 130). Die tautomere Hydrazonform setzt den wasserstofffreien Tetrazolring in einen labilen, zwei Azogruppen enthaltenden Zustand, von dem aus sich der Spaltungsvorgang ganz gut verstehen läßt:



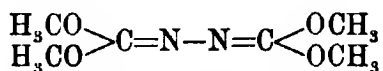
Durch Reduktion mit Magnesiumpulver entsteht aus Azotetrazol Hydrazotetrazol. Durch Brom erfährt die Hydrazoverbindung eine interessante, der beschriebenen gleichende Umwandlung, bei der auch eine Tetrazolhälfte zersplittert wird. Der Kohlenstoff bleibt hier im Molekül, nachdem er sich mit zwei Atomen Brom gesättigt hat:



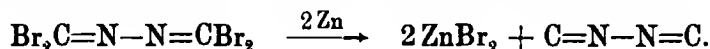
Bei weiterer Einwirkung von Brom wird der zweite Tetrazolring ebenso zerstört; es bleibt nur das Hydrazingerüst mit den beiden Kohlenstoffatomen als Azin des Dibromformaldehyds übrig:



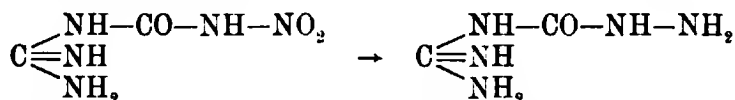
Kaliummetholat ersetzt in diesem Aldazin die vier Bromatome durch Methoxyl:



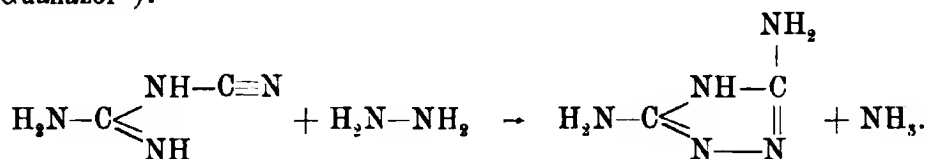
Zinkstaub erzeugt ein Gas, das vielleicht mit dem mehrfach gesuchten Diisocyan (Azin des Kohlenoxyds) identisch ist:



Amido-dicyandiamidin. Bei der Nitrierung von Dicyandiamid (Cyanguanidin) wird zuerst die Nitrilgruppe verseift und dann die gebildete Harnstoffgruppe nitriert. Durch Reduktion entsteht das obige Hydrazinderivat¹⁾:

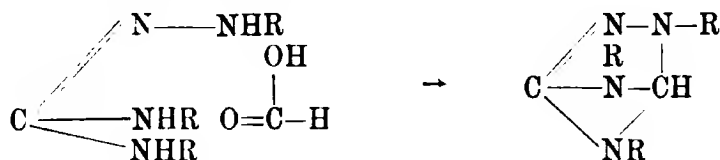


Guanazol (Diamidotriazol). Während Cyanamid Hydrazin zu Amidoguanidin anlagert, entsteht aus dem Dicyandiamid bei dieser Reaktion unter Abspaltung von Ammoniak ein Triazolderivat, das sog. Guanazol²⁾:



Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (270°) geht Guanazol unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak in einen höher molekularen, aus drei Molekülen aufgebauten Stoff, das sog. „Pyroguanazol“, über³⁾. Es gibt infolge von Autoxydation violette Alkalisalze. Näheres über die Konstitution siehe in den zitierten Arbeiten.

Die substituierten Amidoguanidine werden nach prinzipiell gleichen Methoden, wie die Stammsubstanz, dargestellt. Von Interesse sind die symmetrischen Trisubstitutionsprodukte dadurch, daß sie mit Säuren oder Säurechloriden zu Doppelringen zusammentreten⁴⁾, wie sie analog schon in der Schwefelreihe behandelt sind:



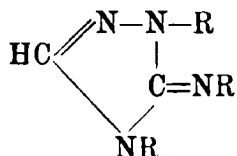
¹⁾ Thiele u. Uhlfelder, Ann. **303**, 110 [1898].

²⁾ Pellizzari, Gazz. **24**, 1 [1894].

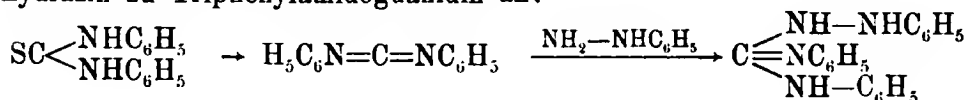
³⁾ Hofmann u. Ehrhart, Ber. **44**, 2713 [1911]; **45**, 2731 [1912].

⁴⁾ Busch, Ber. **38**, 856 [1905].

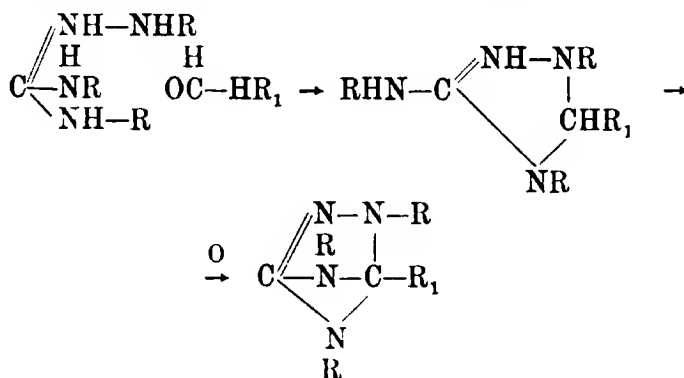
Da diese Endimino-triazoline durch Alkalien wieder zurückzerlegt werden, so können sie nicht die isomere, nur durch eine Umlagerung mögliche Konstitution



besitzen. Dagegen spricht auch ihre starke Basizität und die Tatsache, daß sich kein Anilin aus ihnen abspalten läßt. Die Endiminotriazole sind gelb, ihre Salze farblos. Von praktischer Wichtigkeit ist das Diphenyl-endanilo-triazolin, das unter der Bezeichnung „Nitron“ für die qualitative und quantitative Bestimmung der Salpetersäure vielfach verwendet wird. Nitronnitrat ist in Wasser außerordentlich schwer löslich. Nitron entsteht aus Triphenylaminoguanidin und Ameisensäure beim Erhitzen auf 175°. Zum Triphenylaminoguanidin kommt man am bequemsten vom Thiocarbanilid aus, das man mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd entschweifelt. Carbodiphenylimid lagert dann Phenylhydrazin zu Triphenylamidoguanidin an:



Auch über die Kondensationsprodukte der Triarylamino-guanidine mit Aldehyden kann man zu den Endanilo-triazolinen gelangen¹⁾:



Diamidoguanidin $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{N}-\text{NH}_2 \\ \nwarrow \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$ wurde bei Einwirkung von Chlor-

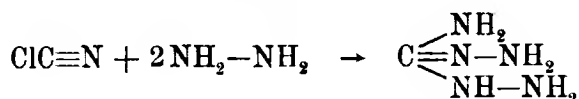
cyan auf wasserfreies Hydrazin erhalten und als Dibenzylidenverbindung charakterisiert²⁾:

¹⁾ Busch u. Mehrtens, Ber. **38**, 4050 [1905].

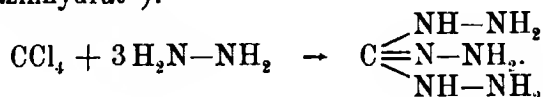
²⁾ Stollé u. Hofmann, Ber. **37**, 4524 [1904]; Pellizzari u. Cantoni, Gazz. **35** I, 291 [1905].

Verbindung	Nennung	Eigenschaften und Salze	Literaturangaben
Amidoguanidin $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	Reduktion von Nitroguanidin, aus Cyanamid und Ammoniak	Viele Salze bekannt, charakterisiert. Bicarbonat, Chlorhydrat: Schmp. 165°	Thiele, Ann. 270, 23 [1892]; Pellizzari u. Cuneo, Gazz. 24, I, 453 [1894]
Amilnoguanidin (1-Phenyl-amidoguanidin) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	Aus Cyanamid und Phenyl- hydrazin	Chlorhydrat, Schmp. 226° u. Z.; Nitrat, Schmp. 178° Nitrat, Schmp. 143°	Pellizzari, Gazz. 26 [2]. 181, 185 [1896]
2-Phenylamidoguanidin $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$			
Triphenylaminoguanidin	Aus Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin; aus Diphenyl- thiosemicarbazid mit PbO und Anilin	Schmp. 160°, Chlorhydrat, Pikrat, Schmp. 183°	Wessel, Ber. 21, 2272 [1888]; Marckwald u. Wolff, Ber. 25, 3116 [1892]
Diaminoguanidin $\text{H}_2\text{NHN}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	Aus Chlorcyan und wasserfreiem Hydrazin	Chlorhydrat, Schmp. 174°, Dibenzylidenverbindung gelb, Schmelzp. 176°	Stollé u. Hofmann, Ber. 37, 4525 [1904]
Dianilino-guanidin $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{NH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	Aus Bromcyan und Phenyl- hydrazin	Bromhydrat, Schmp. 178—180°	Pellizzari, Chem. Centr. 1907, II, 803

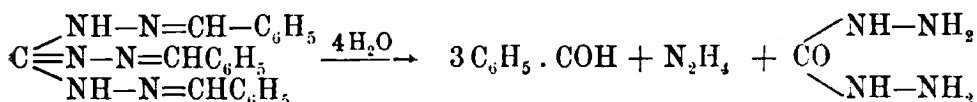
Triaminoguanidin	Aus Tetrachlorkohlenstoff und Hydrazin	Chlorhydrat, Schmp. 228° u. Z., Tri-Benzylidenverbindung, Schmp. 196°	Stollé, Ber. 87, 3548 [1904]
Azodicarbonamidin $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{HN} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Durch Oxydation von Amidoguanidin mit Permanganat	Als Nitrat isoliert, gelbes Kristallpulver vom Schmp. 180—184° u. Z.	Thiele, Ann. 270, 40 [1892]
Tetrazylylhydrazin $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{HN}-\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \quad \text{N}=\text{N} \end{array}$	Durch Reduktion von Diazotetrazol	Schmp. 199° u. Z., in Säuren und Alkalien löslich, Bis-chlorhydrat, Schmp. 176°	Thiele u. Marais, ebenda 278, 157 [1893]
Hydrazotetrazol $\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \quad \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	Durch Reduktion von Azotetrazol	Weißes Pulver, verpufft, ohne zu schmelzen	Thiele, Ann. 303, 66 [1898]
Azotetrazol $\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{N}-\text{NH} \\ \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	Durch Oxydation von Amidotetrazol	Nur in Form der Salze (Na, K, Ba, Ca, NH ₄) existenzfähig	Ebenda S. 57



Triamidoguanidin entsteht beim Kochen von Tetrachlorkohlenstoff mit Hydrazinhydrat ¹⁾:



Das Tribenzylidenderivat wird durch verdünnte Säuren in Benzaldehyd, Hydrazin und Carbohydrazid zerlegt:



Eine nähere Untersuchung der beiden interessanten Basen fehlt noch. (Tabelle XXIII siehe S. 232—233.)

Zur Stereochemie der Hydrazinverbindungen.

Nach der Theorie von Werner und Hantzsch lassen sich bekanntlich für alle nicht symmetrischen Azomethine zwei räumlich verschiedene Formen I und II erwarten:



Diese Erwartung erstreckt sich naturgemäß auch auf alle Hydrazinderivate mit doppelt gebundenem Stickstoff, also auf die Hydrazone, die Semicarbazone usw. Hier ist R_2 durch das zweite Stickstoffatom mit seinen verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten dargestellt. Man kennt nun schon seit langem eine Reihe isomerer Hydrazone. Werner gibt in seinem Lehrbuch der Stereochemie ²⁾ eine Aufstellung von 49 bekannten Paaren, von denen wir in der folgenden Tabelle (S. 235) einige herausgegriffen haben.

Beim Dioxobernsteinsäureester sind alle drei, der Theorie nach möglichen Osazone bekannt ³⁾.

Die isomeren Hydrazone sind, im Gegensatz zu den meisten stereoisomeren Oximen, ohne Ausnahme in ihrem chemischen Verhalten identisch, sie unterscheiden sich voneinander nur in ihren physikalischen Eigenschaften, in Schmelzpunkt und Löslichkeit und verschiedener relativer Stabilität, weisen also die gleichen Beziehungen auf, wie die polymorphen Sub-

¹⁾ Stollé, Ber. 37, 3548 [1904].

²⁾ 1904, S. 267.

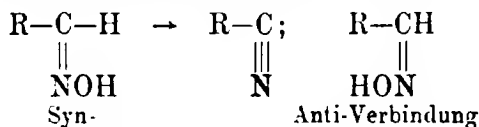
³⁾ Anschütz u. Pauly, Ber. 28, 64 [1895].

	höher	niedriger	Literaturangaben
	schmelzend		
Acetaldehydphenylhydrazon	98—101°	57°	E. Fischer, Ber. 29 , 793 [1896]; Lockemann u. Liesche, Ann. 342 , 14 [1905]; Laws u. Sidgwick, Chem. Soc. 99 , 2085 [1911]
Benzoinphenylhydrazon	158—159°	95—96°	Pickel, Ann. 232 , 229 [1886]; Vogtherr, Ber. 25 , 637 [1892]; Smith u. Ransom, Am. Chem. Journ. 16 , 108 bis 116 [1894]
Phenylazocyanessigester <div>$\begin{array}{c} \text{COOR} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}-\text{N}=\text{C}-\text{CN} \end{array}$</div>	125°	82°	Haller, C. r. 106, 1171 [1881]; Krückeberg, J. pr. Chem. 49 , 351 [1894]; Lax, ebenda 63 , 2 [1901]; Hantzsch u. Thompson, Ber. 38 , 2276 [1905]
Phenylazoacetessigester	80—84°	43—50° (unrein)	Kjellin, Ber. 30 , 1965 [1897]
Phenylazo-nitroformaldehyd (Nitroformaldehyd-phenylhydrazon)	84,5° bis 85,5°	74,5° bis 75,5°	Bamberger u. Schmidt, Ber. 34 , 2001 [1901]
Salicylidenphenylhydrazon	142°	104—105°	H. Biltz, Ber. 27 , 2288 [1896]
Benzoylformaldehydhydrazon	138°	114°	Bamberger u. Schmidt, Ber. 34 , 2001 [1901]
Dextrosephenylhydrazon	144—145°	115—116°	Skraup, M. 10 , 406 [1890]; E. Fischer, Ber. 20 , 824 [1887]
Benzilosazon	225°	208°	Ingle u. Mann, Proc. Chem. Soc. 1895 , 111

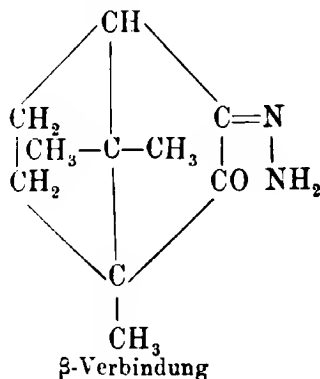
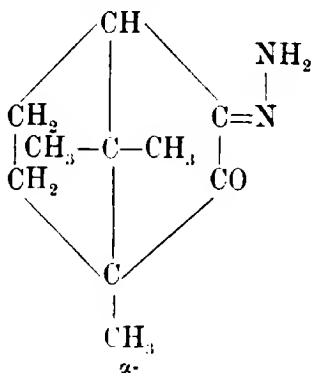
stanzen. Darunter verstehen wir aber die Art von Isomerie, bei der man den isolierbaren Formen mit unseren jetzigen Methoden chemisch nicht beikommen kann, wo sogar unter Umständen — wie im Falle des Benzophenons — unsere Strukturlehre keinen Raum für chemische Isomerie läßt. An sich hätte man also kein Recht, jene Hydrazonpaare der Kategorie der sog. polymorphen Stoffe zu entziehen. Nun haben aber glücklicherweise die Forschungen der letzten Jahre wenigstens in einigen Fällen eine chemische Unterscheidung zwischen zwei derartigen Formen erlaubt, und wenn man die Prinzipien der stereochemischen Cis-trans-Hypothese für gegeben annimmt — worüber hier nicht diskutiert werden soll —, so ist die räumliche Isomerie von Hydrazonen und Semicarbazonen im Sinne der eingangs berührten Vorstellungen festgestellt.

Die durchsichtigste Erkennung und Unterscheidung zweier räumlicher Isomeren ist von Anfang an in der Verschiedenheit der Reak-

tionsweise gerade der räumlich verschieden gelagerten Gruppen gefunden worden. So betrachtet man in dem klassischen Beispiel Maleinsäure-Fumarsäure die Maleinsäure als die Cis-Form, weil sie — im Gegensatz zur Fumarsäure — ein Anhydrid zu bilden vermag. In der räumlichen Nachbarschaft der beiden Carboxylgruppen sieht man demnach das die Reaktion ermöglichende Moment und schließt daraus weiter, daß die reaktionsträgere Fumarsäure die beiden Carboxylgruppen voneinander abgewandt, in Transstellung trage. Der gleiche Gedankengang diagnostiziert beim doppelt gebundenen Stickstoff die zur raschen Nitrilbildung disponierten Aldoxime als Syn-, die Isomeren als Anti-Verbindungen:

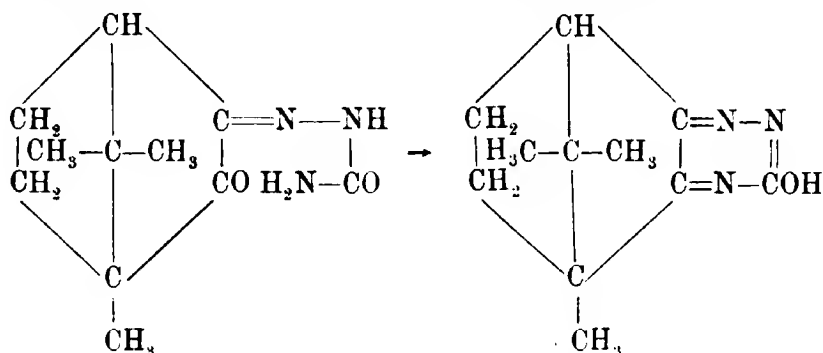


Für die Frage nach der Hydrazonstereoisomerie kam es also darauf an, Typen von Hydrazonen zu finden, bei denen der eine Substituent am Kohlenstoff gegen den zweiten Stickstoff hin in Reaktion treten konnte. Fanden sich zwei zuverlässig als Hydrazone bestimmte Isomere, von denen das eine diese Reaktion einging, das andere nicht oder langsam, so durfte jenes als Syn-, dieses als Anti-Form gelten. Ein solches Paar von isomeren Hydrazonen liefert nun das Campherchinon¹⁾. Bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf dieses Diketon entstehen nebeneinander zwei Isomere, die durch Oxydation in den gleichen Diazokörper übergeführt werden. Durch Reduktion werden beide, nebeneinander, wieder aus ihm zurückgebildet (siehe dazu S. 89). Das eine Isomere ist gelb, das andere farblos; den gleichen Farbunterschied zeigen die Derivate. Im Schmelzfluß stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen ein, die sich daher partiell wechselseitig ineinander umlagern lassen. Forster betrachtet die farblose α -Form als die Anti-, die gelbe als die Syn-Verbindung (in Beziehung zur CO-Gruppe):



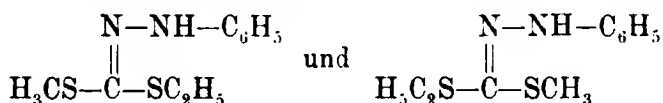
¹⁾ Forster u. Zimmerli, Chem. Soc. 97, 2156 [1910].

Für die Hydrazone selbst ist dies nicht bewiesen, hingegen für die in allen Eigenschaften mit ihnen korrespondierenden Semicarbazone. Hier sind für die benachbarte β -Form die Bedingungen zu einem Ringschluß gegeben, die dem Isomeren fehlen (vgl. S. 209):

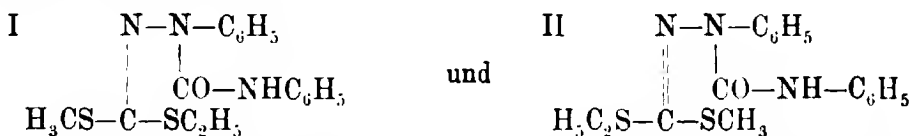


In der Tat kondensiert sich das gelbe β -Semicarbazon mit Alkalien sehr rasch zum Oxytriazin, während das farblose damit eine mehrere Tage beständige Salzlösung bildet. Die gelben labilen Isomeren entsprechen also der Syn-Lage, und daraus kann man auch ihre Farbe erklären, wenn man in der räumlichen Konzentration ungesättigter Gruppen die Ursache verstärkter Lichtabsorption erblickt¹⁾ (vgl. dazu die beiden verschiedenfarbigen stereoisomeren Dibenzoyläthylene).

Einen zweiten Fall chemischer Differenzierung von stereoisomeren Hydrazonderivaten hat unabhängig von den besprochenen Beispielen Busch bei den Hydrazonen gemischter Dithiokohlensäureester entdeckt. Diese existieren in zwei, schon längere Zeit bekannten, als sterisch verschieden betrachteten Isomeren²⁾:



unterschieden durch die Stellung von Thiomethyl- und Thioäthyl gegenüber der Anilinogruppe. Ihnen gehören zwei Semicarbazone an, die man sich durch Addition von Phenylisocyanat an die beiden Hydrazone entstanden denken kann:

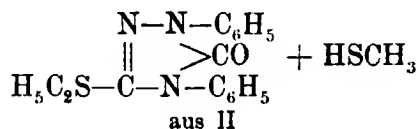
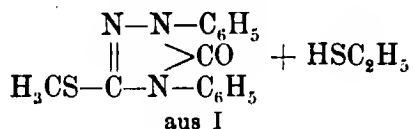


Beide sind sehr empfindlich gegen Alkali und spalten damit Mercaptan ab unter Bildung eines Triazolrings. Und zwar entsteht aus I

¹⁾ Ueber verschiedenfarbige Hydrazone von Nitroaldehyden vgl. Ciusa, Atti 20, II, 578 [1911].

²⁾ Journ. pr. Chem. 61, 336 [1900]; Ber. 36, 1363 [1903].

neben Aethylmercaptan Methyl-diphenyltriazolonthiol, aus II Methylmercaptan und Aethyl-diphenyltriazolonthiol ¹⁾).



Die beiden Isomeren reagieren demnach trotz weitgehender Aehnlichkeit gerade in der Richtung verschieden voneinander, in der es auf Grund der räumlichen Betrachtungsweise zu erwarten ist. Diese Verschiedenheit ist nicht auf die Methyl—Aethyl-thioäther beschränkt; man hat sie auch bei Methyl—p-Nitrobenzyl gefunden. Hier zeigen sich die gleichen Farbunterschiede wie bei den Campherchinonabkömmlingen. Das Isomere mit benachbarter Nitrobenzylgruppe — das bei der Triazolonreaktion Nitrobenzylmercaptan verliert — ist gelb, das andere farblos.

¹⁾ Busch, Ber. 45, 73 [1912].



Sachregister.

A.

Acenaphton-phenylhydrazon 167.
 Acetaldazin 97.
 Acetaldehydphenylhydrazon 42, 130.
 — semicarbazon 212.
 Acetessigesterdiazooanhydrid 102.
 — hydrazid 190.
 Aceton, Geschwindigkeitskonstante der
 Hydrazonbildung 85.
 — hydrazon 96.
 Acetonketazin 98.
 — semicarbazon 212.
 Acetophenonhydrazon 92, 96.
 Acetophenonketazin 98.
 Acetphenylhydrazidin 196.
 — — hydrazidoxim 204.
 Acetyldibenzoylmethan 136.
 Acetylenketone u. -aldehyde, Hydrazone von
 126.
 Acetyl-hydrazokresol 160.
 — phenylhydrazin 210.
 Acyl-aminophenole 162.
 Aethylazaurolsäure 150, 153.
 — azokaliumsulfid 47.
 — diphenyltriazolonthiol 238.
 Aethylendiphenylhydrazin 82.
 Aethylhydrazin 18.
 — oxyazaurolsäure 153.
 β - β -Aethyl-phenäthyl-phenyl-
 hydrazin 61.
 Aldehydhydrazin 83.
 Alkylhydrazine, Synthesen von E.
 Fischer 14, Thiele 14, Kishner 15;
 aus Diazoverbindungen 16.
 Amidoazoverbindungen 171.
 — benzthiazol 219.
 — dicyandiamidin 280.
 o-Amidodiphenylamin 55.
 Amidoguanidin 223 u. f. 232.
 Amidomethylazaurolsäure 153.
 p-Amidophenyl-azofornamid 177.
 Amidotetrazol 223, 225, 227, 228.
 N-Amidotriazol 183, 187, 194.
 C-Amidotriazolcarbonsäure 112.
 Amidourazol 182, 207.
 N-Amidotriazoldicarbonsäure 112.
 o-Aminoazobenzol 177.
 m-Aminoazobenzol 177.

p-Aminoazobenzol 177.
 N-Aminopiperidin 37.
 N-Aminopyrrole 127.
 Aminotriazol 223.
 Anilinoguanidin 232.
 Anthrachinonyl-1-hydrazin 25.
 Arylhydrazine 19 u. f.
 Azaurolsäuren 149.
 Azibenzil 88, 91, 114.
 Azidoessigsäurehydrazid 110.
 Azidotetrazol 227.
 Azinbernsteinsäureester 107.
 Azine 86, 88, Zeff. 93, Red. 94.
 Azobenzol 47, 48.
 Azocyanide 106.
 Azodibenzoyl 188, 191.
 — dicarbonamid 208, 212.
 — — amidin 224, 234.
 Azodicarbonsäureäthylester 212.
 Azodicarbonsaures Kali 4, 212.
 Azoformoxim 202.
 Azoisobuttersäurenitril 47.
 Azoisobuttersäure 47, 130.
 Azokörper, aliph. 41, 46, gemischte
 arom. 49.
 Azomethan 42, 47.
 Azophenol 187.
 Azophenylmethylsulfid 175.
 N-Azopiperidin 38.
 Azotate 99, 115.
 Azotetrazol 226, 234.
 ω -Azotoluol 47, 130.
 Azoverbindungen, aliph. 42, Farbe 43,
 Spec. 47.
 Azoxybenzol 48, 155.
 Azoxydicarbonamidoxim 152, 153.
 Azoxymethan 152.
 Azoxyverbindungen 6, 49, aliph. 152.

B.

Benzalazin 14, 41, 93, 95, 97, 119, 131.
 Benzalbenzhydrazid 184.
 Benzaldehydhydrazon 92, 96.
 Benzalphenylhydrazon 42, Red. 95, 118.
 Benzalsemicarbazon 211, 212.
 Benzhydrazid 181 u. f., 190.
 Benzhydrazidin 196.
 Benzhydrazidoxim 204.

Benzhydrylhydrazin 18.
 Benzidin-Umlagerung 52, Kinetik 53,
 Mechanism. 53—54.
 Benzildihydrazon 96.
 Benzilhydrazon 87, 89, 96.
 Benzilosazon 129.
 Benzoinphenylhydrazon 235.
 Benzolsulfohydrazid 5.
 Benzophenonhydrazon 42, 96.
 Benzophenonketazin 98.
 Benzophenonsemicarbazon 212.
 Benzoylaceton diazoanhydrid 103.
 Benzoylazobenzol 148, 190.
 Benzoylchlorharnstoff 181.
 Benzoyl-Chinonphenylhydrazon 158.
 Benzoyldiphenylhydrazin 188.
 Benzoylformaldehydhydrazon 96, 235.
 Benzoylnitro-nitrosophenylhydrazin 144.
 Benzoyl-nitrosophenylhydrazin 24,
 144.
 O-Benzoyl-p-oxyazobenzol 164.
 O-Benzoyl-o-oxyazobenzol 165.
 O-Benzoyl-phenylazo- α -naphtol 165.
 Benzoylphenylhydrazin, symm. 119, 188, 190.
 Benzoylphenylhydrazin, asymm. 190.
 Benzylazid 16.
 Benzylhydrazin 16, 18.
 Benzylidendiphenylmethylhydrazon 131.
 Benzylsemicarbazid 211.
 Biazoxolone, aus Hydraz. u. COCl_2 183.
 Bisdiazodibenzyl 92.
 Bisdiazooessigsäure 111.
 Bis-Hydrazidchloride 186.
 Bis-oxytetrazyl 203.
 Bis-phenylmethylpyrazolon 124.
 Brenztraubensäuremethylester-
 hydrazon 96.
 p-Bromphenylhydrazon von Ketonen 122.

C.

Camphenon 91.
 Campherchinonhydrazon 236.
 — — semicarbazon 237.
 Carbaminsäureazid 226.
 Carbazid 212.
 Carbohydrazid 205, 212.
 Chinolimoniumsalze der Tetra-
 arylhydrazine 64.
 Chinonanildiphenylhydrazon 34,
 69, 174.
 Chinonamidoguanidin 170.
 Chinonazin 98, 187.
 p-Chinonbenzoylphenylhydrazon 165.
 Chinonbisamidoguanidin 170.
 Chinondi-semicarbazon 170.
 Chinonoximbenzoylhydrazon 170.
 Chinonoximsemicarbazon 170.
 Chinonphenylhydrazon siehe Oxyazover-
 bindungen.
 Chinonsemicarbazon 170.
 p-Chloranilinotriphenylamin 66.
 Chlorglyoxalosazon 128.

p-Chlorhydrazobenzol, Umlagg. 56.
 Cyan-azoharnstoff 226.
 Cyan-azoguanidin 225, 226.
 Cyanformophenylhydrazin 196.
 Cyanphenylhydrazin 195, 196.
 α -Cyanphenylhydrazin 212.
 β -Cyanphenylhydrazin 212.
 Cyclohexanonketazin 95.
 Cyclohexylhydrazin 18.
 Cyclopentadien, Kupp. mit Diazobenzol
 178.

D.

Dehydrohydrazon 118, 147.
 asymm. Diacetylhydrazin 189.
 symm. Diacetylhydrazin 191.
 Diacetylosazon 129.
 Diacylhydrazine 181, 185.
 Diäthyl-diphenylhydrazin, symm. 79.
 — — tetrazen 39.
 Diäthylhydrazin 37.
 Diäthylketazin 98.
 α - β -Diäthyl-phenylhydrazin 60.
 β - β -Diäthyl-phenylhydrazin 60.
 Dialkylstickstoffe 80.
 Diamidodiazomethan 224.
 Diaminoguanidin 231, 232.
 Dianilinoguanidin 232.
 Dianisidin 58.
 p-Dianisyl-diphenylhydrazin 65, 72.
 Dianisylstickstoff 73, Verh. gegen
 NO 76, Triphenylmethyl 76, optisches
 Verh. 75.
 Diarylstickstoffe 6, 72 u. f.
 Diarylthioharnstoff aus Hydrazobenzol
 u. CS_2 52.
 Diazoacetamid 101, 110, 112.
 Diazoacetone 112.
 Diazoacetophenon 91, 103, 113.
 Diazoamidotetrazol 226.
 Diazoamidverbindungen 2, 171, 226.
 Diazoamidoxyd 36.
 Diazoanhydride 102 u. f.
 Diazobenzolnitrat, aus Nitrosobenzol und
 NO 104.
 Diazodesoxybenzoin 113.
 Diazodimethoxydiphenylmethan
 113.
 Diazoessigester 27, 90, 93, 97, 105 u. f., 113.
 — — säure 27.
 Diazofluoren 90, 92, 114.
 α -Diazohydrazide 30.
 β -Diazohydrazide 30.
 Diazohydroxyde 97.
 Diazohydroxylaminverbindungen
 24.
 Diazokampher 89, 114.
 Diazoketone 91, 103, 113, 114.
 Diazomalonester 102, 114.
 Diazomethan 99, 101, 105, 106, 107,
 113.
 Dibenzal-dibenzyltetrazon 119.

- Dibenzoylhydrazin 183, 186, 191.
 Dibenzoylmethan-N-benzoylphenylhydrazon 135.
 Dibenzoylmethandiazoanhydrid 104.
 Dibenzylamin, aus Benzalphenylhydrazon 95.
 Dibenzyl-diphenyltetrazen 39.
 Dibenzylhydrazin, asymm. 37, symm. 45, 95.
 α - β -Dibenzyl-phenylhydrazin 61.
 Di-biphenylen-diphenyläthan 74.
 Di-biphenylentetrazen 39.
 Dibromformaldehyd, Azin des 229.
 Dibromfuroxan u. Hydrazin 208.
 Dicyanphenylhydrazin 195, 196.
 Dicyclohexylhydrazin 37, 95.
 Diformazyl 201.
 Diformylhydrazin 191.
 Dihydroformazyle 199.
 Dihydropyridindicarbonsäure 111, 112.
 Dihydropyridazine 187, 193, 194.
 Dihydrothiobiazol, Der. 214.
 Di-imin 4, 188.
 Diisocyan 230.
 p-Dimethoxydiphenyldiazomethan 91, 106.
 Dimethylamidoazobenzol 172.
 symm. Dimethyl-diphenylhydrazin 79.
 Dimethyl-diphenyltetrazen 39.
 Dimethylhydrazin, asymm. 37.
 — — symm., siehe Hydrazomethan.
 α - β -Dimethyl-phenylhydrazin 60.
 o-p-Dinitrophenylhydrazin 25.
 Dinitrophenyl-oxytriazolcarbon-ester 101.
 Dinitrosohydrazine 44.
 Dinitrosohydrazoisobuttersäure 44.
 p-Dinitrotetraphenylhydrazin 70.
 Dioxobernsteinsäureester, Osazon 129, 234.
 Dioxoguanidin 152.
 Diphenylbenzidin 36, 68.
 — carbazid 200, 211.
 — carbazon 200, 211.
 — carbodiazon 200, 212.
 — chloramin 65.
 — diazomethan 35, 102.
 — diphenochinondiimin 36, 68.
 — endanilotriazolin 231.
 — essigsäure-bishydrazidchlorid 187.
 — hydrazin 34, 35, 38, 69.
 — hydroxylamin 34, 36, 69.
 Diphenylin 54.
 Diphenylketen, aus Diazodesoxybenzoin 91.
 Diphenylmethan-dimethylhydrazin 83.
 Diphenyloxytriazin 209.
 Diphenylsulfocarbazon 220.
 Diphenylsulfocarbazon 220.
 Diphenylsulfocarbodiazon 221.
 1,3-Diphenyltetrazen 33.
 Diphenyltetrazoliumchlorid 201.
 1—4-Diphenylthiosemicarbazid 216, 222.
 2—4-Diphenylthiosemicarbazid 216, 222.
 Diphenylthiotriazolonthiol 214.
 Dithiocarbazinsäure 213.
 Dithiokohlensäureesterhydrazon 237.
 Dithiourazol 221.
 p-Ditolyldiphenylhydrazin 72.
 p-Ditolyldiphenylloktazotrien 33.
 p-Ditolyldiphenylhydrazin 36, 38.
 Ditolylstickstoff 73.

E.
 Endiminotriazolin 231.
 Endothiobiazolin 214.
 Endothiotriazol 215.
 Endoxytriazol 216, 217.

F.
 Fluorenonhydrazon 96.
 Fluorenonketazin 92, 98.
 Formalazin 96.
 Formalhydrazon 95.
 Formazylazobenzol 198, 201.
 Formazylbenzol 200, 201.
 Formazylcarbonsäure 201.
 Formazylcarbonsäuremethylester 201.
 Formazylmethylketon 201.
 Formazylverbindungen 120, 195 u. f.
 Formazylwasserstoff 197, 201.
 Formhydrazid 190.
 Formodiphenylhydrazidin 196.
 Formophenylhydrazidoxim 204.
 Formoxim-hydrazocarbonamid 204.
 Formylazophenol 169, 170.
 Formylmethylphenylhydrazin 59.
 Formylthiosemicarbazid 218.
 Furodiazole 186, 189.

G.
 Glucose-osazon 129.
 Glyoxalosazon 129.
 Glyoxylsäureamid-aldazin 112.
 Glyoxylsäureesterhydrazon 93, 96.
 Glyoxylsäure-oxalylhydrazon 112.
 Glyoxylsäurephenylhydrazon 42, 130.
 Guanazol 230.

H.
 Heptylhydrazin 18.
 Hexaphenylpropan 105.
 Hydrazibenzil, siehe Benzilhydrazon.
 Hydrazicarbonyl, siehe Hydraziformaldehyd.
 Hydrazidchloride 186.
 Hydrazide 180 u. f., Kupplg. 185.
 Hydrazidine 192 u. f.
 Hydrazidoxime 142, 202, 204.
 Hydraziessigester 92.

Hydraziformaldehyd 182, 192.
 Hydrazin; Reduktion 2, Oxydation 2.
 Zerfall 2. thermodynamisches 2; Vergleich mit Hydroperoxyd 3, Synthese von Raschig 10, Affinitätskonstante 11.
 Alkylierung 13, Synthese von Schestakow 15, Uebergang in N_2H 17, 30.
 Hydrazindiessigsäure 37.
 Hydrazine, primäre aliph. 13, pr. aromat. 19, sec. asym. 32, sec. sym. 40, trisubstit. 59, ditert. arom. 62, dit. gem. arom. 78, dit. aliph. 80.
 Hydrazinoacetal 26.
 — acetaldehyd 26.
 — Ameisensäure 26, 29, 208.
 — Ameisensäureester 26, 29, 205.
 — Benzylelessigsäure 29.
 — Buttersäure 29.
 — Essigsäure 29.
 — — Äthylester 29.
 — Fettsäuren 26.
 — Isobuttersäure 26, 29, 130.
 — Propionsäure 29.
 — Valeriansäure 29.
 o-Hydrazinozimtsäure 25.
 Hydrazoäthan 45.
 — Äthylene 122.
 — Benzol 46, 50, 51.
 — Dicarbonamid, s. Hydrazoformamid.
 — — Säureäthylester 212, Salze.
 Hydrazodicarbothiamid 221, 222.
 Hydrazo-diphenylmethan 41, 45.
 Hydrazoformamid 206, 211, 212.
 Hydrazoformoxim 202, 204.
 Hydrazoisobuttersäure 45.
 Hydrazomethan 40, 45.
 Hydrazone 82, 86, Mechanism. und Bildung 83, Verseifung 84, 85, einfache 86, 97, 98, Oxydat. 88, Red. 94; subst. 117 u. f.
 Hydrazotetrazol 229, 234.
 Hydrazotriphenylmethan 41, 46.
 Hydrazoverbindungen, aliph. 37, 45, aromat. 44.
 Hydroperoxyd, Vgl. mit Hydrazin 3.

I.

Imino-thiourazol 221.
 Indolinone 184.
 Indolsynthesen v. E. Fischer 59, 123.
 Isatin-phenylhydrazone 167.
 Isazaurolin 151.
 Iso-azotate 17, 100, 115.
 Isobutyraldazin 97.
 Isonitramine 7.
 Isonitraminfettsäuren 27, 100.
 Isonitraminisobuttersäure 44.
 Isophenylelessigester 109.

K.

Kaliumbenzylazotat 115.
 Kaliummethylazotat 115.

Kampherchinonazin 89.
 Kampherchinonhydrazon 89, 97.
 Kampherchinonketazin 89, 98.
 Ketazen, siehe Ketazin.
 Ketazin 187.
 Ketohydrazone 86, 96, 122.
 Kuppelungsreaktion, Mechan. d. 176.

L.

Leukazon 150.

M.

Maleinsäurehydrazid 191.
 Malonylhydrazid 190.
 l-Menthylhydrazin 18.
 Mesoxalesterhydrazon 96.
 p-Methoxyazobenzol 175.
 p-Methoxyhydrazobenzol, Umlagg. 57.
 p-Methylamino-hydrazobenzol, Umlagg. 57.
 Methylazaurolsäure 153.
 Methylbutylhydrazin 37.
 Methyldichloramin 101.
 Methyldiphenyltriazolonthiol 238.
 Methylhydrazin 16, 18.
 Methylisopropylketon, Geschw.-konst. d. Hydrazonbldg. 85.
 4-Methylketocumaranon-phenylhydrazon 167.
 Methylnitrosolsäure 198.
 Methylxazaurolsäure 153.
 Methylpropylketon, Geschw.konst. d. Hydrazonbldg. 85.

N.

Natriumarylhydrazon 118.
 Natriumazotat des o-Toluylsäureesters 115.
 Natriumbenzylisozotat 115.
 Natriummethylisozotat 115.
 α -Naphtochinon-benzoyl-phenylhydrazon 165.
 Naphtochinon u. Phenylhydrazin 156.
 α -Naphtylhydrazin 25.
 β -Naphtylhydrazin 25.
 Nitramid 8.
 Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon 145.
 Nitroaldehydphenylhydrazon 140.
 α -Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon 145.
 Nitrodiphenylbenzidine 71.
 Nitroformaldehyd-phenylhydrazon 145.
 Nitroformazyl 141, 197, 201.
 Nitroharnstoff 205.
 Nitrohydroxylamin 7, 141.
 Nitroisobutylaldehydphenylhydrazon 145.
 Nitron 215, 241.
 p-Nitrophenylazobenzylcyanid 144.
 p-Nitrophenylhydrazin 25.
 Nitropropionaldehydphenylhydrazon 145.

Nitrosamine, Verhalten gegen Grignardsches Reagens 5, primäre, aromatische 6, Dissoziation 6, 54, 77, Bildung aus Diarylstickstoff 76.
 Nitrosoacylanilide 99.
 Nitroso-alkylhydrazine 17, 44.
 α -Nitrosoanisalphenylhydrazon 149.
 Nitroso-hydrazinoessigester 28.
 Nitroso-hydrazone 145.
 Nitrosohydroxylamine, siehe Isosnitramine.
 Nitrosolsäuren 150.
 α -Nitroso-m-nitrobenzalphenylhydrazon 149.
 Nitrosophenylhydrazin 23, 147.
 Nitroso-phenylhydrazon 120.
 Nitrosophenylhydroxylamin 23.
 Nitrosophthalimidin 100.
 Nitrosoverbindungen, Molekülgröße u. Konst. 9.
 p-Nitrotetraphenylhydrazin 71, 72.
 Nitrourethan 26, 205.
 Nitroxyl 7, 141.
 Norcaranring 108.

O.

Oktazone, siehe Oktazotriene.
 Oktazotriene 31.
 Oktylhydrazin 18.
 Osazone 118, 127, 146, 187.
 Osotetrazon 2, 128.
 Osotriazole 128.
 Oxalbishydrazid 190.
 Oxal-bis-hydrazidin 196.
 Oxal-bis-phenylhydrazidin 196.
 Oxaldihydrazidoxim 204.
 Oxalessigester-phenylhydrazon 117.
 Oxyamidoxime 150.
 Oxyazaurolsäuren 151.
 o-Oxyazobenzol 165.
 m-Oxyazobenzol 165.
 p-Oxyazobenzol 165.
 Oxyazoverbindungen 154 u. f., 165.
 Oxybenzaldehyd-phenylhydrazon, Bildungsgeschwindigkeit 85.
 C-Oxydiphenyltetrazoliumbetain 201.
 Oxyformazyl 200.
 Oxyhydrazin 5, 60.
 p-Oxyphenyl-azo-formanilid 170.
 C-Oxytetrazol 206.
 N-Oxytetrazole 202.
 Oxytetrazoliumhydroxyd, Betain des 200.
 Oxytriazol 100, 101, 211.

P.

Perazine 66—68.
 Phenanthren, aus Benzalazin 93.
 Phenazin, aus Formazylcarbonsäure 199.
 Phentriazin 199.
 Phenyläthylhydrazin, asymm. 38, symm. 46.
 14-Phenyläthyl-tetrazen 33.

1-Phenyl-amidoguanidin 232.
 2-Phenyl-amidoguanidin 232.
 Phenylazid, aus Phenylhydr. 22, 23.
 Phenylazoacetessigester 137, 139.
 — acetylaceton 139.
 Phenylazoäthan 42, 47, 130.
 — anisaldoxim 149.
 — anthranol 167.
 — benzaldoxim 148.
 — benzoylacetone 139.
 — crotonester 122.
 — dibenzoylmethan 136, 139.
 — formaldoxim 143.
 — glutaconsäureester 139.
 — malonester 139.
 — methan 47.
 α -Phenylazo- α -naphthol 165.
 α - — β -naphthol 165.
 β - — α -naphthol 165.
 — m-nitrobenzaldoxim 149.
 — nitroparaffine 138.
 — oxime 145.
 — phenanthrol 167.
 — phenyl-dinitro-methan 145.
 — phenylmethan 47, 130.
 — phenylmethylpyrazolon 167.
 — tribenzoylmethan 133, 139.
 — verbindungen, aliphat. 134.
 Phenylbenzamidin 194.
 Phenylbenzidin 62.
 Phenylbenzylhydrazin, asymm. 38, symm. 42, 46.
 1-3-Phenylbenzyltetrazen 33.
 Phenyldiazomethan 112.
 Phenyldihydrophenazin 64.
 Phenylidiimin 4.
 Phenyldinitromethan 143.
 Phenyldithiocarbazinsäure 213.
 Phenylhydrazin, Synthese 19, Alkylierung 20, Selbstersetzung 20, Oxydation 21, Reduktion 22, Beschr. 25.
 Phenylhydrazinoäthylalkohol 46.
 α -Phenylhydrazinoessigsäure 38.
 β -Phenylhydrazinoessigsäure 42, 46.
 α -Phenylhydrazidosäurenitrile 121.
 Phenylhydrazinosulfonsäure 19.
 Phenylhydrazon, Kinet. d. Bildung 84, Eigensch. 117.
 Phenylhydroxylamin, Kond. mit Nitrosobenzol 48, Uebergang in Azobenzol 49.
 Phenylmethylhydrazin, asymm. 38, symm. 46.
 Phenylmethyltriazol 148.
 Phenyl-naphtylcarbazolcarbonsäure 58.
 1-Phenylsemicarbazid 212.
 2-Phenylsemicarbazid 212.
 4-Phenylsemicarbazid 169, 212.
 Phenylthiocarbazin 219.
 1-Phenylthiosemicarbazid 125, 219, 222.
 2-Phenylthiosemicarbazid 220, 222.

4-Phenylthiosemicarbazid 219, 222.
 Phenylthiotriazol 220.
 Phenyltrimethylhydrazin 62, 80.
 Phototropie 120.
 o-Phtalsäurehydrazid 191.
 is. Phtalylhydrazid 191.
 Pikrylchlorid, geg. Hydr. 19.
 Pinakolin, Geschw.konst. d. Hydrazon-
 bildung 85.
 Piperazyldihydrazin 37.
 Pseudodiazoessigsäure 111.
 Pseudophenylessigester 108.
 Pyrazole aus Diazoverbindungen und
 Acetylenen 106, 107.
 Pyrazoline, aus Azinen 88.
 — aus Diazoverbindungen und Acety-
 lenen 107.
 Pyrazolintricarbonester 108.
 Pyrazolsynthesen aus Hydrazonen 125.
 Pyridazin 127.
 Pyroguanazol 230.
 Pyrrolsynthese aus Ketazinen 88.

Q.

Quecksilberdiphenyl 21.

S.

Salicylidenphenylhydrazone 235.
 Salpetrige Säure. Konstitution 8, 9.
 Schiff'sche Basen, aus d. tert. Hydrazinen 79.
 Semicarbazid 169, 205, 206, 208, 212.
 Semidin-Umlagerung 55, Beziehung
 zur Fischer'schen Indolsynthese 59.
 Stickoxyd, Verhalten gegen Grignard-
 sches Reagens 5, Molekulargröße 9,
 Add. an Radikale 76, 77.
 Stickoxydkaliumsulfid 7.
 Stickstoffketten 1.
 Stickstofftetroxyd, zur Konstitution 9.
 Stilben, aus Azinen 120.
 Sulfohydrazylformazyl 220.
 Sulfohydrazimethylen 93.

T.

Tetraacetylhydrazin 189.
 Tetraarylhvdrizin 63, Dissoz. 73,
 75, 76.
 Tetraaryldihydrotetrazin 141.
 Tetraarylhvdrizine, Synth. 62, Säure-
 spaltung 63—69, Salze 63, Spaltung d.
 Br. 69, Dissoz. 71, Verh. gegen Kathoden-
 strahlen 75.
 Tetraaryltetrazene 71.
 Tetrabenzoylhvdrizin 189.
 Tetrahenzylhvdrizin 13, 80.
 Tetrahenzyltetrazen 38.
 Tetra-biphenylhvdrizin, HCl-Spal-
 tung 55, Dissoz. 72.

Tetraformaltrisazin 97.
 Tetramethyl-diamidobenzophenon-
 hvdrizon 97.
 Tetra- β -naphtyltetrazen 39.
 Tetraphenylbernsteinsäurenitril 187.
 Tetraphenylhexahydrotetrazin 52.
 Tetraphenylhvdrizin 62 u. f. Nitrierg.
 70, Dissoz. 72, Verh. geg. Kathoden-
 strahlen 75.
 Tetraphenylloktazotrien 33.
 Tetraphenyltetrazen 39.
 Tetraphenyltriazan 34, 69.
 o-Tetratolylhvdrizin 73.
 p-Tetratolylhvdrizin 62, 69.
 Tetrazene, asymm. 30.
 — symm. 34, 71, 79.
 Tetrazole 194.
 — aus Arylhvdrizonen u. Phenylazid 121.
 — aus Hydraziden 185.
 Tetrazoliumsalze 199.
 Tetrazone 118, 146.
 Tetrazylhvdrizin 228, 229, 234.
 Thiobiazolonanil 214.
 Thiobiazolonthiol 213.
 Thio-carhodiphenylhvdrizid 220.
 Thiodiazole 186.
 Thionaphthenchinon-phenylhvdrizone 167.
 Thionylhvdrizine 189.
 Thionylphenylhvdrizin 189, 192.
 Thiosemicarbazid 215, 222.
 Thiotetrazoliumbetain 221.
 Thiourazol 217.
 Tolidin 58.
 o-Toluylsäureazotat 100.
 Triacetylhvdrizin 189.
 Trialkylhvdrizine 59.
 Triaminoguanidin 233, 234.
 Triazan 1, Abkömmlinge 185, 226.
 Triazolcarbonester 109.
 Triazole 194.
 — aus Hydraziden 184, 186.
 Trihenzylhvdrizin 13, 59, 81.
 Trimethylammoniumazosalze 173.
 Trimethylentricarbonester 108.
 Triphenylaminoguanidin 231, 232.
 Triphenylhvdrizin 61.
 Triphenylmethyl 72, 76, 77.
 Triphenylmethyl-diarylamine 76.
 Triphenylmethylhvdrizin 18.
 Triphenylnitrosomethan 77, 78.
 p-Tritolylamin, farh. Additionspro-
 dukte 64.

U.

Untersalpetrige Säure 6, Bildungs-
 weisen 7.
 Urazol 207.

V.

Vinylhvdrizone 88.

Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

Grundlagen und Erfolge der Chemotherapie.

Von

Geh. Rat Prof. Dr. P. Ehrlich.

Mit 13 Tafelabbildungen. Lex. 8°. 1911. geh. M. 1.60.

Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung.

Von

Dr. M. Nierenstein.

Lex. 8°. 1912. geh. M. 3.—

Chemie in Einzeldarstellungen.

Herausgegeben von **Prof. Dr. J. Schmidt.**

I. Band.

Die Ketene.

Von **Prof. Dr. H. Staudinger**

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 8 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 4.80; geb. M. 5.60.

II. Band.

Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

Von **Prof. Dr. A. Skita**

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 5 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 3.20; geb. M. 4.—

III. Band.

Spektrochemie organischer Verbindungen. Molekularrefraktion und -Dispersion.

Von **Dr. Fritz Eisenlohr,**

Privatdozent an der Universität Greifswald.

Mit 13 Figuren im Text. Lex.-Format. 1913. geh. M. 7.—; geb. M. 7.80.

Neuester Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brunn.

- I. Band. Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. J. Schmidt. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Von Direktor H. Nissen. Lex. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 13 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV./V. Band. Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Dr.-Ing. A. Fischer. Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. Lex. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. Die Untersuchung von Eisengallustinten. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VII. Band. Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds. Von Dr. L. Birckenbach. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VIII./IX. Band. Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkeerzeugnissen. Von Dr. Kurt Telchert. Mit 54 Abbildungen und 27 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
- X. Band. Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. Von Privatdoz. Dr. L. Moser. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- XI./XII. Band. Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatdoz. Dr. G. Woker. I. Allgemeiner Teil. Lex. 8°. 1910. geh. M. 20.—; in Leinw. geb. M. 21.—
- XIII. Band. Stand und Wege der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Böttger. Lex. 8°. 1911. geh. M. 1.80; in Leinw. geb. M. 2.40.
- XIV./XV. Band. Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Ceriterden, Yttererden, Zirkonerde und Thorerde, Titansäure, Niobsäure und Tantal säure. Von Prof. Dr. R. J. Meyer und Privatdoz. Dr. O. Hauser. Lex. 8°. 1912. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 10.80.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Jährlich erscheint ein Band Lex. 8° von 12 Heften. Preis eines Bandes M. 15.—

Einzelne Hefte im Sonderabdruck à M. 1.50.

Neunzehnter Band im Erscheinen.

1: Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. Von Dr. Paul Ruggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/3: Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein. — 4/6: Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Von Prof. Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Streit über die Substitutionstheorie 1834—1845. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 8/10: Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen.